

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

SROVNÁNÍ RŮZNÝCH MODIFIKACÍ KOAGULAČNÍCH TESTŮ

COMPARISON OF VARIOUS MODIFICATIONS OF COAGULATING TESTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

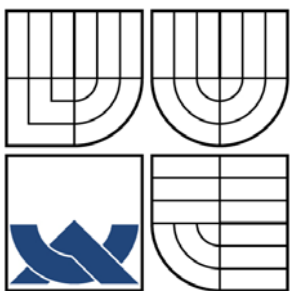
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

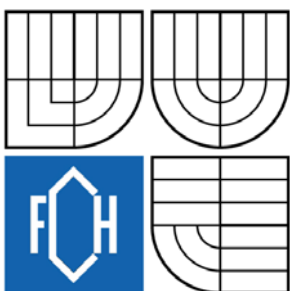
AUTHOR

KAMILA VYMAZALOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

SROVNÁNÍ RŮZNÝCH MODIFIKACÍ KOAGULAČNÍCH TESTŮ

COMPARISON OF VARIOUS MODIFICATIONS OF COAGULATING TESTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

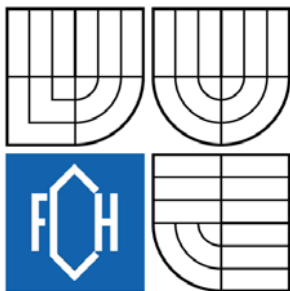
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

KAMILA VYMAZALOVÁ

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

RNDr. JAROSLAV MEGA, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce

FCH-DIP0220/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Student(ka)

Vymazalová Kamila

Studijní program

Chemie a technologie ochrany životního prostředí (M2805)

Studijní obor

Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)

Vedoucí diplomové práce

RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.

Konzultanti diplomové práce

Název diplomové práce:

Srovnání různých modifikací koagulačních testů

Zadání diplomové práce:

Zpracování literární rešerše k problematice použití různých modifikací koagulačních testů při optimalizaci provozních podmínek při úpravě vody.

Získání praktických poznatků při použití různých modifikací koagulačních testů a při použití různých způsobů sledování jejich průběhu a vyhodnocování jejich výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Kamila Vymazalová
student(ka)

RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V obecné části diplomové práce je zpracována literární rešerše týkající se problematiky použití různých modifikací koagulačních testů.

Experimentální část je zaměřena na srovnání tří typů koagulačních testů při úpravě uměle připravené modelové vody se zvýšeným obsahem huminových látek. Konkrétně byl srovnáván klasický sklenicový test, modifikovaný sklenicový test a centrifugační test. Jako koagulant byl používán síran železitý. Účinnost úpravy byla testována za různých podmínek (teplota, doba rychlého míchání a intenzita pomalého míchání).

Vypovídací schopnost výsledků srovnávaných technologických testů byla posuzována na základě absorbance při 254 nm, absorbance při 387 nm, zbytkové koncentrace železa a CHSK_{Mn} .

Získané výsledky jsou numericky zpracovány a prezentovány v tabelární i grafické podobě.

ABSTRACT

In the theoretical part of diploma thesis is elaborated literary search relating to problems with using of various modifications of coagulation tests.

The experimental part of diploma thesis is focused on comparison of three types of coagulation tests during treatment of model water with increased content of humic matter. Concretely was compared classic jar test, modified jar test and centrifugation test. As a coagulant was used ferric sulphate. The efficiency of treatment was tested under various conditions (temperature, time of fast mixing and intensity of slow mixing).

Information capability of results was evaluated on the basis of absorbance by 254 nm and 387 nm, residual concentration of iron and dichromate value.

Obtained results were numerically processed and they are presented in the form of tables and graphs.

KLÍČOVÁ SLOVA

koagulační test, úprava vody

KEYWORDS

coagulating test, drinking water treatment

VYMAZALOVÁ, K. *Srovnání různých modifikací koagulačních testů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 64 s. Vedoucí diplomové práce RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Děkuji RNDr. Jaroslavu Megovi, Ph.D., za odborné rady a cenné připomínky při vedení mé diplomové práce.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	8
2.1 VLASTNOSTI A SLOŽENÍ PŘÍRODNÍ VODY	8
2.1.1 Látky obsažené ve vodě	8
2.1.2 Formy výskytu látek ve vodě	8
2.1.3 Koloidní látky ve vodě	8
2.2 HUMINOVÉ LÁTKY	10
2.2.1 Složení huminových látek a jejich dělení	10
2.2.2 Vlastnosti huminových látek	11
2.2.3 Výskyt huminových látek ve vodě	12
2.2.4 Význam huminových látek	12
2.2.5 Možnosti úpravy vody	12
2.3 ČIŘENÍ VODY	13
2.3.1 Chemická podstata číření	13
2.3.2 Stabilizační mechanismy	14
2.3.3 Potlačení stabilizujících mechanismů	16
2.3.4 Ovlivnění destabilizačních procesů	17
2.3.5 Úprava vody se zvýšeným obsahem huminových látek	18
2.3.6 Koagulační proces	19
2.3.7 Základní faktory ovlivňující průběh číření	25
2.3.8 Pomocné koagulační prostředky	27
2.3.9 Souhrn	27
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
3.1 PŘÍSTROJE A VYBAVENÍ	28
3.2 CHEMIKÁLIE	28
3.3 PŘÍPRAVA MODELOVÉ VODY	28
3.4 KOAGULAČNÍ TESTY	29
3.4.1 Sklenicový koagulační test	29
3.4.2 Centrifugační koagulační test	30
3.4.3 Modifikovaný koagulační test	30
3.5 STANOVENÍ VYBRANÝCH UKAZATELŮ	31
3.5.1 Stanovení zbytkové koncentrace koagulantu	31
3.5.2 Stanovení oxidovatelnosti ($CHSK_{Mn}$)	31
3.5.3 Stanovení absorpance	31
3.5.4 Stanovení vodivosti (konduktivity)	32
3.5.5 Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (alkality) – $KNK_{4,5}$	32
4 VÝSLEDKY A DISKUSE	33
4.1 ANALYTICKÉ METODY	33
4.1.1 Stanovení železa	33
4.1.2 Kalibrační závislost pro stanovení $CHSK_{Mn}$	36
4.2 KOAGULAČNÍ TESTY	37
4.3 VLIV TEPLoty NA PRŮBĚH KOAGULAČNÍCH PROCESŮ	39

4.3.1	<i>Klasický sklenicový test</i>	39
4.3.2	<i>Modifikovaný sklenicový test</i>	41
4.3.3	<i>Centrifugační test</i>	43
4.3.4	<i>Porovnání jednotlivých testů</i>	45
4.4	VLIV DOBY RYCHLÉHO MÍCHÁNÍ PŘI RŮZNÝCH TEPLITÁCH	50
4.5	VLIV INTENZITY POMALÉHO MÍCHÁNÍ PŘI RŮZNÝCH TEPLITÁCH.....	52
5	ZÁVĚR	54
6	SEZNAM LITERATURY	55
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	58
8	SEZNAM PŘÍLOH	59
9	PŘÍLOHY	60

1 ÚVOD

Pitná voda musí odpovídat určitým kvalitativním požadavkům a jejími zdroji jsou vody podzemní a povrchové. U nás se využívají zejména vody povrchové, neboť vod podzemních je nedostatek. Vody povrchové jsou více vystaveny vlivům lidské činnosti, slouží jako recipient pro odpadní vody, jsou ovlivňovány splachem půd atd. [4]

Při výběru vodního zdroje pro hromadné zásobování je třeba se zaměřit na ty zdroje, které se v přirozeném stavu svým fyzikálním, chemickým, mikrobiologickým popř. biologickým složením a vlastnostmi co nejvíce blíží požadavkům na pitnou vodu. Při rozhodování mezi možnými vodními zdroji je nutno také vycházet z optima investičních a provozních nákladů ve vztahu ke složitosti technologie úpravy a náročnosti na dopravu vody. [34]

Povrchová voda má jen velmi zřídka takovou kvalitu, že je možné ji bez jakékoli formy úpravy použít jako vodu pitnou. [5]

Nejběžnějším způsobem úpravy povrchové vody na vodu pitnou je číření, tj. odstraňování nečistot z vody přidávkou koagulantu. Jako koagulanty se nejčastěji používají soli trojmocného železa nebo hliníku. [11]

Cílem koagulace a následné flokulace je přeměnit různé druhy znečištění na takovou formu, kterou lze z vody snadno odstranit. Protože je obecně snadnější oddělovat velké částice než malé, je cílem řady procesů shlukovat (agregovat) nečistoty do co největších vloček, které lze oddělovat sedimentací, flotací, filtrací nebo jinými separačními metodami. [1]

V povrchové vodě se nejčastěji vyskytují nerozpuštěné částice (jemně dispergované anorganické a organické látky či organismy), bakterie a viry. Dále se zde často vyskytují organické látky, které mohou být buď přírodního původu (např. huminové látky) nebo mohou být tvořeny různými produkty lidské činnosti. [5]

Huminové látky jsou obecně produkty rozkladu odumřelé organické hmoty (rostlin a živočichů). Projevují se svou barvou, kyselostí a komplexotvornou schopností. Z toxikologického hlediska nejsou závadné, ovlivňují ovšem organoleptické vlastnosti vody. Problémové jsou při chloraci vod, kdy mohou vznikat trihalogenmetany a při výskytu těžkých kovů, se kterými vytvářejí komplexy. [2]

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Vlastnosti a složení přírodní vody

2.1.1 Látky obsažené ve vodě

Přírodní voda obvykle obsahuje celé spektrum látek rozličného charakteru a vlastností. Tyto látky lze rozlišovat podle různých hledisek např. podle jejich skupenství, charakteru, velikosti částic atd. Podle skupenství lze látky obsažené v přírodní vodě rozdělit na plyny, kapalně látky a tuhé látky. [10]

Z chemického hlediska se látky obsažené ve vodě dělí na anorganické a organické.

Z fyzikálního hlediska mohou být přítomné v pravých roztocích buď jako [2]:

- iontově rozpuštěné látky (elektrolyty) – kationty vápníku, hořčíku, sodíku a draslíku; anionty hydrogenuhličitanů, síranů, chloridů a dusičnanů,
- neiontově rozpuštěné látky (neelektrolyty) – sloučeniny křemíku, boru (u minerální vody), rozpuštěné plyny z nichž nejvýznamnější jsou kyslík a oxid uhličitý,
- popř. jako látky nerozpuštěné – hlinitokřemičitany, fytoplankton, zooplankton, tuky, oleje aj.

V přírodní vodě je možno prokázat celou řadu komponent ve stopových koncentracích, z nichž některé mohou významně ovlivňovat chemické a biologické vlastnosti vody. [2]

Organické látky, přítomné v přírodní vodě, mohou být v iontové i neiontové formě. [2]

2.1.2 Formy výskytu látek ve vodě

Z fyzikálního a chemického hlediska se anorganické látky vyskytují ve vodě v různých formách. Každá z forem se projevuje rozdílným způsobem – různé fyzikální, chemické a biologické vlastnosti. [2]

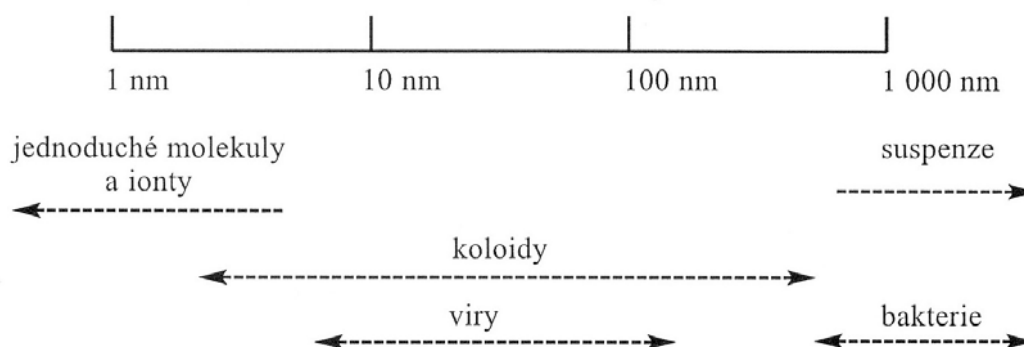
Různé formy výskytu prvků a jejich distribuce ve vodě je výsledkem protolytických, komplexotvorných, oxidačně-redukčních a polymeračních reakcí. [2]

2.1.3 Koloidní látky ve vodě

Voda tvoří disperzní systém. Disperzní soustavy se podle velikosti rozdělují na [2]:

- hrubě disperzní (suspenze, emulze, pěny) – částice hrubě dispergované, velikost obvykle nad 500 nm,
- koloidně disperzní (koloidy) – částice koloidní, velikost obvykle 5 – 500 nm,
- analyticky disperzní (pravé roztoky) – částice rozpuštěné, velikost obvykle pod 5 nm.

Přechod mezi jednotlivými skupinami je plynulý. Nelze proto přesně určit oblast oddělující koloidní disperze od ostatních. [2]



Obr. 1. Rozdělení vodných disperzí podle velikosti částic [2]

Podle afinity k vodě se koloidní disperze dělí na dvě hlavní skupiny [4]:

- hydrofilní koloidní disperze – dispergované částice mají afinitu k molekulám vody, v níž jsou dispergovány. S disperzním prostředím tvoří jednu fázi bez znatelného rozhraní, systém je homogenní. Disperzními částicemi mohou být buď vysokomolekulární koloidy (bílkoviny, polysacharidy, huminové látky, třísloviny, aj.) nebo různé asociáty, nazývané micely (částice jsou tvořeny mnoha malými molekulami). Hydrofilní roztoky jsou v přírodní vodě poměrně stálé (vznikají samovolným rozpouštěním) – disperzní podíl lze vyloučit teprve přidáním elektrolytu o velké koncentraci, chemickou reakcí nebo přidáním koloidní disperze s opačným nábojem.
- hydrofobní koloidní disperze (hydrosoly) – dispergované částice nemají afinitu k vodě a s disperzním prostředím tvoří dvě fáze se zřetelným rozhraním, systém je heterogenní. K jejich vzniku je nutná umělá dispergace nebo srážení, jsou proto agregátně nestálé. K agregaci koloidně dispergováných částic dochází při koagulaci, která probíhá ve vodě buď samovolně nebo umělým zásahem. Stabilita této disperze je podmíněna elektrickými náboji částic na jejich povrchu (tzv. elektrická dvojvrstva). Opačný proces, kdy se sraženina přeměňuje na koloidní disperzi se nazývá peptizace. Ve vodách patří mezi hydrosoly amorfni SiO_2 , hydratované oxidy kovů, hlinitokřemičitany aj.

2.2 Huminové látky

Huminové látky jsou běžnou součástí přírodní vody, především povrchové. Ve vodě jsou chemicky i biochemicky stabilní [8]

Při huminifikačních pochodech vznikají zpočátku ve vodě částečně rozpustné huminové látky a nakonec nerozpustné huminy, které již nemají vodohospodářský význam. Látky huminového charakteru vznikají také při biologickém čištění fenolových odpadních vod a do jisté míry i při biologickém čištění odpadních vod splaškových. [2]

Z hygienického hlediska nejsou huminové látky příliš závadné. Přímá škodlivost se projevuje schopností huminových látek vázat se na sérumproteiny. [2]

Jejich vlastnosti a koncentrace jsou místně i časově velmi proměnné. [9]

2.2.1 Složení huminových látek a jejich dělení

Jedná se o složité vysokomolekulární polycyklické sloučeniny, které jsou tmavohnědě zbarvené. Patří do skupiny polyfenolů a polykarboxylových kyselin. Vznikají kondenzací aromatických látek fenolového typu s aminokyselinami a bílkovinami. Jejich struktura není dosud přesně známa. Huminové látky obsahují v průměru 50 % organického uhlíku, dále kyslík, vodík a dusík. [8]

Huminové látky představují polydisperzní systém s velkým rozsahem molekulových hmotností od několika set až do více než 100 000. [9]

Základní strukturní jednotkou huminových látek jsou převážně polycyklické aromatické sloučeniny s bočními alifatickými řetězci a hydrofilními skupinami, které mohou být vázané na jádru i na postranním řetězci. [9]

Pro huminové látky je charakteristická zejména přítomnost karboxylové a hydroxylové funkční skupiny (fenolické, alkoholické a methoxylové). Karboxylové a fenolové skupiny dominují a mají za příčinu kyselost, komplexační a sorpční kapacitu a polární charakter huminových látek. [8]

Podle vlastností lze huminové látky (s řadou vzájemných plynulých přechodů) rozdělit na tyto hlavní frakce [9]:

- humusové kyseliny
- huminové kyseliny
- fulvokyseliny
- huminy

Huminy jsou z hydrochemického hlediska nevýznamné vzhledem k jejich nerozpustnosti ve vodách. Huminové kyseliny a fulvokyseliny se liší rozpustností v kyselinách a zásadách. [9]

Fulvinové kyseliny mají menší M_r , větší obsah kyslíku v molekule, větší počet karboxylových skupin, kyselejší méně aromatický charakter a lepší rozpustnost ve vodě. Na rozdíl od huminových kyselin jsou zbarveny jen žlutě až světle hnědě. Zůstávají v roztoku po kyselém vysrážení huminových kyselin. [2]

Velikost molekul fulvokyselin se pohybuje přibližně od 2 nm výše zatímco velikost molekul huminových kyselin dosahuje až 200 nm. Jelikož je struktura těchto látek velmi podobná, preferují dnes odborníci používání obecnějšího termínu „huminové látky“. [9]

Tab. 1.: Elementární složení huminových látek přítomných v povrchové vodě [8]

	C [%]	O [%]	H [%]	N [%]
humínové kyseliny	57,0	37,1	4,4	2,0
fulvokyseliny	46,0	48,6	4,0	1,2

Tab. 2.: Průměrné zastoupení funkčních skupin v huminových kyselinách a fulvokyselinách [%] [8]

	- COOH	-OH	-OH (-R)	-C=O	-O-CH₃
humínové kyseliny	4,4	3,3	1,9	1,2	0,3
fulvokyseliny	8,1	3,9	4,0	1,4	0,4

2.2.2 Vlastnosti huminových látek

Chemicky jsou huminové látky dobře oxidovatelné. Z biochemického hlediska jsou velmi rezistentní, jejich přítomnost ve vodě se projevuje žlutým až žlutohnědým zabarvením – jedná se o přirozenou barvu vody. Barevnost závisí na složení huminových látek. [2]

Huminové látky mají také oxidačně-redukční vlastnosti (přítomnost chinoidních struktur) a vlastnosti komplexační (přítomnost většího počtu karboxylových a fenolových skupin v ortho-poloze). Komplexační vlastnosti mají za příčinu větší koncentraci kovů v huminové vodě. Komplexace kovů huminovými látkami snižuje jejich toxicitu, usnadňuje jejich migraci v prostředí a ovlivňuje jejich využitelnost různými organismy. Další významnou vlastností je sorpční schopnost pro různé anorganické i organické látky. S různými složkami půdy tvoří sorpční půdní komplexy. [2]

Fyzikální vlastnosti huminových látek nejsou ještě dostatečně prozkoumány. Je však známo, že vlivem zvýšené teploty dochází k nevratným změnám huminových kyselin. Při zahřívání huminových látek dochází k deformaci, která pravděpodobně souvisí se změnou konfigurace bočních řetězců a zmenšením vnitřního povrchu. Tyto jevy jsou výsledkem působení opačných nábojů, orientace molekul vody a vzniku vazby vodíkovým můstkem. S deformací je spojena i změna rozpustnosti huminových látek po vysušení. [9]

Jednou z rozhodujících vlastností huminových látek je velikost molekul nebo částic. Větší molekuly nebo částice, se separují koagulačními, sedimentačními a filtračními procesy lépe, než malé molekuly a částice. S rostoucí koncentrací huminových látek a s rostoucí hodnotou pH se velikost molekul nebo částic zmenšuje, čímž se zhoršují účinky separace. Naopak v kyselých roztocích tvoří tyto látky poměrně velké a dobře separovatelné agregáty nebo micely, které nemají homogenní strukturu. [9]

Molekuly huminových látek obsahují polární skupiny (-OH, -COOH, -OCH₃), které jsou příčinou nerovnoměrného rozdělení náboje v molekule. To znamená, že molekuly huminových látek jsou v různých částech různě polární. Výsledkem je, že se v micelách orientují vždy polárnější části k polárnímu rozpouštědлу (např. voda), kdežto uvnitř micely jsou soustředěny méně polární části molekul (micelární koloidy). [8]

2.2.3 Výskyt huminových látek ve vodě

Huminové látky jsou přítomné téměř ve všech přírodních vodách. Často tvoří hlavní podíl organických látek v přírodní vodě jižních Čech, Jeseníků a Českomoravské vysočiny, protože rozloha rašelinišť v ČR je značná. Z huminových látek zpravidla převládají fulvinové kyseliny. [2]

Charakteristickou vlastností této vody je velmi nízká kyselinová neutralizační kapacita, nízká mineralizace i hodnoty pH a někdy i vysoký obsah hliníku. [9]

2.2.4 Význam huminových látek

Negativní vlivy huminových látek na jakost a úpravu vody [2]:

- zvyšování intenzity barvy vody,
- zvyšování kyselosti vody,
- biochemická stabilita,
- komplexace kovů,
- tvorba trihalogenmethanů při chloraci vody,
- obtížná odstranitelnost nízkomolekulárních fulvinových kyselin koagulací,
- kompetitivní adsorpce na aktivním uhlí.

Vzhledem k uvedeným vlastnostem jsou huminové látky v pitné, užitkové a provozní vodě nežádoucí. Vadí zejména v průmyslu, kde mohou ovlivňovat kvalitu výrobků jejich zbarvením (např. textilní, papírenský průmysl). [2]

Při úpravě na vodu pitnou může jejich přítomnost způsobovat obtíže tím, že nízkomolekulární huminové látky jsou čířením obtížně odstranitelné. [2]

Zanedbatelné nejsou ani agresivní vlastnosti huminových vod pro kovy a stavebniny (malty a beton), které jsou způsobeny nejenom kyselou reakcí, ale i jejich komplexačními schopnostmi. [2]

2.2.5 Možnosti úpravy vody

Mezi látky, které jsou problematické z pohledu úpravy vody, patří huminové látky. Pro odstranění huminových látek z přírodní vody bylo navrženo mnoho způsobů. Jedná se např. o adsorpci na uhlí a hlíně, ozonizaci, flokulaci syntetickými polymery, membránovou filtraci nebo koagulaci solemi Fe a Al. [12]

Pokud je dosaženo vyšší koncentrace barevných látek ve vodě, nestačí k dosažení požadované jakosti upravované vody pouze koagulace a následné separační procesy. Je proto nutné použít jiné způsoby úpravy vody, jako je např. sorpce a oxidace. Jako sorbent se používá práškové nebo zrnité aktivní uhlí, ale i jiné aktivní materiály (sorbety na bázi silikátů, aluminosilikáty, anxy apod.), ovšem tato úprava je ekonomicky nevýhodná. K chemické oxidaci huminových látek se využívá chlór, manganistan draselný nebo ozón. Při nízkých dávkách oxidačních činidel však organické látky ve vodném prostředí zcela nezoxidují, ale dochází jen ke změnách jejich struktury (změna počtu funkčních skupin, rozštěpení na molekuly o nižší molekulové hmotnosti atd.). Účinnost oxidace a rychlost spotřeby oxidačního činidla je závislá na jeho koncentraci a charakteru, na složení odstraňovaných látek a také na složení a teplotě vody atd. [12]

2.3 Čiření vody

První zmínky o použití chemického čiření v Egyptě pocházejí z 16. století. Čiření se později rozšířilo v 19. století zejména v USA. [17]

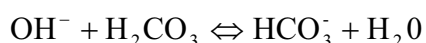
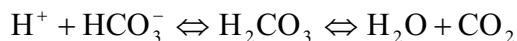
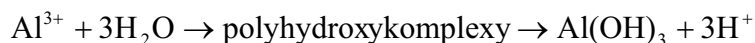
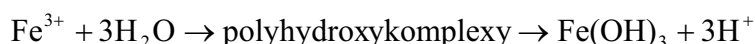
Čiření se skládá z několika částí: koagulace, flokulace a separace vzniklých vloček.

Koagulaci lze obecně nazvat oddělování disperzní fáze od disperzního prostředí. Dochází k němu již pouhými mechanickými vlivy jako centrifugováním koloidních roztoků, mícháním, zvýšením teploty apod. Koagulace nastává tehdy, ztratí-li koloid původní náboj, jehož stabilita jej udržovala v roztoku. [21]

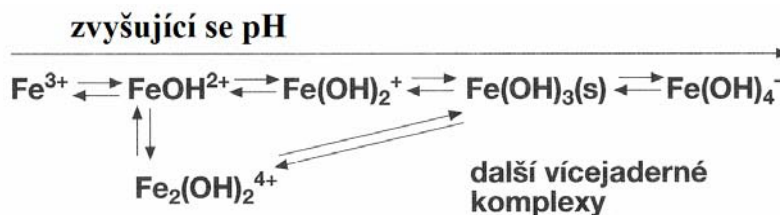
V povrchové vodě je koagulace závislá na jejím fyzikálně chemickém složení a hydromechanických podmínkách. Platí, že různá povrchová voda potřebuje rozdílné druhy a dávky srážedla. [21]

2.3.1 Chemická podstata čiření

Chemické a fyzikálně chemické procesy se při čiření vody uplatňují zejména při řízení řízení koagulačního procesu, jehož podstata spočívá v eliminaci náboje odstraňovaných koloidních částic působením uměle vytvořeného koloidu s opačným nábojem. Prakticky jde obvykle o dávkování železitých nebo hlinitých solí do upravované vody. Po přidání těchto solí do vody dojde k jejich hydrolyze a k tvorbě kladně nabitého solu hydrolytických produktů, které spolu se záporně nabitými částicemi nečistot koagulují a vytváří sraženiny, které lze z vody poměrně snadno odstranit [4][11]:



Vznikající polyhydroxykomplexy zastávají funkci koloidu s opačným znaménkem povrchového náboje a nábojově neutralizují nečistoty přítomné v povrchové vodě. Sorpcí polyhydroxykomplexů na nečistoty ve vodě vznikají prvopočáteční destabilizované primární částice. Jsou elektroneutrální, mají minimální až nulový ζ -potenciál a jsou schopny koagulace. Hydrolytické meziprodukty nesou kladný povrchový náboj pouze v kyselé oblasti pH. Koagulace je nejúčinnější v kyselé oblasti i z toho důvodu, že je současně potlačena disociace přítomných hydrofilních látek. Běžná vodárenská koagulace se tedy vždy provádí v kyselé oblasti. [4]



Obr. 2. Závislost stupně hydrolyzy na pH [5]

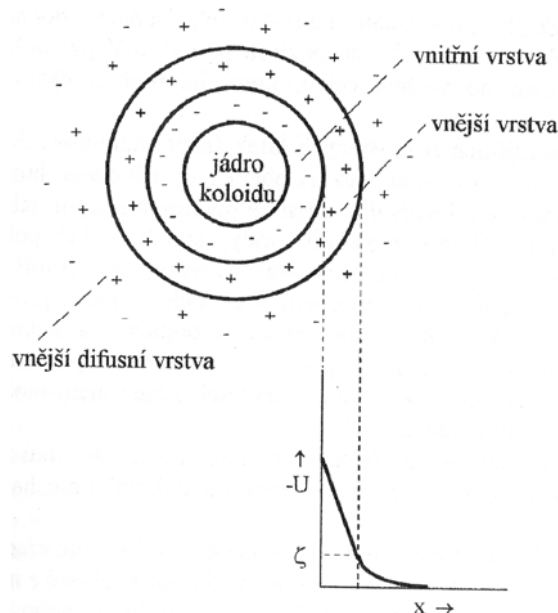
Vodíkové ionty vyloučené hydrolýzou rychle reagují s hydrogenuhličitanovými ionty ve vodě. Při reakci vzniká volná kyselina uhličitá, která disociací poskytuje vodíkové a hydrogenuhličitanové ionty. Hydrolýzou dochází ke snížení hodnoty pH. Platí, že čím větší je dávka koagulantu tím více vodíkových iontů vznikne a je potřeba větší koncentrace hydrogenuhličitanových iontů (alkalita) k jejich neutralizaci. Pokud je koncentrace hydrogenuhličitanových iontů příliš nízká, nebo dávky koagulantu příliš vysoké, používá se k neutralizaci uvolněných vodíkových iontů tzv. vápnění. Cílem je upravit pH po koagulaci na hodnoty odpovídající rovnovážnému stavu, jinak by mohlo vlivem nízké hodnoty pH docházet ke korozi potrubí. [4][22][11]

2.3.2 Stabilizační mechanismy

Částice jsou stabilizovány proti samovolnému shlukování do větších celků. Agregátně stabilní molekuly nebo částice nemění s časem svůj stupeň disperzity. Agregátně labilní molekuly nebo částice mají naproti tomu tendenci se spojovat (při vzájemné srážce či kontaktu s vhodným povrchem). Agregátní stabilita vyjadřuje pravděpodobnost, s jakou dojde při srážce částic k jejich spojení. Označuje se jako tzv. koeficient kolizní účinnosti - faktor stability. Koagulace je tedy výsledkem vzájemných srážek destabilizovaných molekul nebo částic. [13]

2.3.2.1 Stabilizace elektrickou dvojrůstvou

Stabilizace elektrickou dvojrůstvou se uplatňuje především u nerozpuštěných koloidních látek – hydrofobní koloidní částice, mezi které patří především jíly a tuky. [1]



Obr. 3. Elektrická dvojrůstva [1]

Na jádře micely se sorbuje vnitřní vrstva iontů. Tato vnitřní vrstva iontů se na jádře pevně zachycuje. Na tuto vnitřní vrstvu se sorbuje vrstva další, označovaná jako vnější. Tato vnější vrstva ovšem nemá schopnost plně kompenzovat náboj vrstvy vnitřní. Část tohoto náboje je kompenzována až ve vrstvě difuzní, ve které převládají ionty se stejným nábojem, jaký má

vrstva vnější. Difuzní vrstvu lze charakterizovat jako přechodovou oblast mezi pevně ulpělou vnější vrstvou a roztokem. V roztoku jsou kationty a anionty rozmístěny rovnoměrně. [1]

Na rozhraní pevně ulpělé vnější vrstvy a difuzní vrstvy vzniká v důsledku jejich rozdílných nábojů potenciál, který se nazývá elektrokinetický nebo ζ -potenciál. [1]

Hodnota ζ -potenciálu se obvykle pohybuje v rozmezí 50-100 mV. Pokud je hodnota větší než 40 mV je koloidní částice stálá. [4]

Tab. 3.: Vztah stability a potenciálu [10]

Potenciál zeta [mV]	Stabilita
± 60 až ± 40	velmi stabilní
± 40 až ± 20	středně stabilní
± 20 až ± 10	labilní
± 10 až 0	velmi labilní

ζ -potenciál charakterizuje vlastnosti koloidní disperze, jako jsou stabilita disperze, rychlost pohybu částice v elektrickém poli apod. [17]

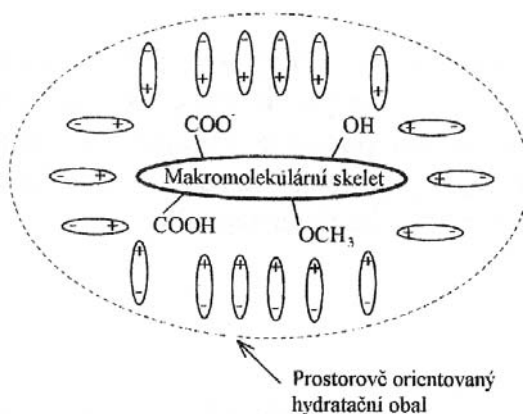
Potenciál zeta koloidních částic je závislý na řadě faktorů, z nichž za podstatné lze považovat nejen hodnotu pH a dávku koagulantu, ale i iontovou sílu vody a především obsah opačně nabitých iontů. [10]

Rozhodujícím faktorem při separaci přirozených barevných látek je tedy elektrický náboj jednotlivých částic a jejich dielektrické vlastnosti. U koloidních částic je náboj, tedy i ζ -potenciál závislý hlavně na stupni disociace molekul. [10]

Měřítkem elektrického náboje molekuly je právě zmiňovaný ζ -potenciál. Například platí, že vysokomolekulární barvené látky méně kyselé, s malým ζ -potenciálem se z vody separují po koagulačním procesu daleko lépe než značně kyselé huminové látky s relativně vyšší specifickou oxidovatelností. [26]

2.3.2.2 Stabilizace hydratačním obalem

Stabilizace hydratačním obalem se uplatňuje především u rozpuštěných hydrofilních makromolekulárních organických látek – hydrofilní koloidní částice. Tyto částice se navzájem odpuzují a přednostně se vážou s molekulami vody. Koagulaci lze ovlivnit jen změnou vlastností povrchu molekul a částic, což je proveditelné výraznou změnou teploty nebo přidavkem velkého množství solí. [1]

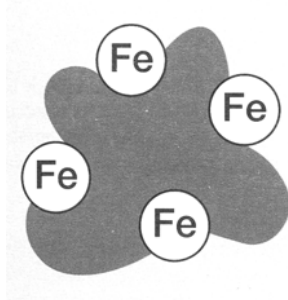


Obr. 4. Hydratační obal makromolekuly huminových látek [1]

Huminové látky obsahují velké množství hydrofilních silně polárních skupin (karboxyly, methoxy- a hydroxyskupiny). V okolí těchto skupin dochází k prostorové orientaci dipólů molekul vody. Tím vytvářejí okolo organické makromolekuly prostorově orientovaný hydratační obal, díky němuž se makromolekuly navzájem odpuzují a nekoagulují samovolně do větších celků. [1]

2.3.3 Potlačení stabilizujících mechanismů

Velikost malých a stabilních částic je zapotřebí zvětšit jejich vzájemnou agregací proto, aby mohly být odstraněny sedimentací, flotací, filtrací nebo jinými separačními metodami. Jsou-li ke koloidnímu systému přidány kovové ionty s vysokým nábojem (např. Al^{3+} nebo Fe^{3+}), jsou tyto ionty adsorbovány na povrchu koloidních částic. K adsorpci dochází za předpokladu, že zmíněné kovové ionty jsou při daném pH vody schopny vytvářet komplexní hydroxidy nebo polymerní látky. Vlivem této povrchové změny částice dochází k omezení její stability ve vodním prostředí a také k vzájemnému spojování například prostřednictvím vloček vzniklých hydroxidů kovů. [5]



Obr. 5. Uchycení koagulantu na povrchu koloidní částice [5]

Na účinné destabilizaci nečistot, které chceme odstranit, je primárně přímo závislý výsledný efekt všech dalších navazujících technologických procesů. [13]

Agregát vznikající spojováním destabilizovaných částic má vyšší sedimentační rychlost než měla jedna každá z částic před spojením v tento agregát. [9]

Účelem vodárenské koagulace je tedy navodit takové podmínky, aby se agregátně stabilní nečistoty zbavily povrchového náboje (popř. byl alespoň omezen) a tím byla překročena bariéra pro agregaci do větších celků. [1]

Nejčastěji se stabilizující mechanismy potlačují přidavkem koloidu s opačným znaménkem ζ -potenciálu do disperzního systému. Tento přídatek způsobuje nábojové vyrovnání původně přítomných částic nečistot a přidaného koloidu. Vznikají elektroneutrální agregáty, které se již mohou dále spojovat do větších celků, schopných mechanické separace. [1]

V některých případech lze k destabilizaci využít také pH. Cílem je převést disociované látky na nedisociovanou formu, nebo alespoň disociaci potlačit. Disociovaná funkční skupina se převede na méně polární nedisociovanou formu, kolem níž se vytváří tenčí hydratační obal a omezuje se tak agregátní stabilita. [1]

Koloidy velmi podobných vlastností spolu mohou samovolně agregovat, pokud hodnota pH vodní systému odpovídá jejich izoelektrickému bodu. [10]

Jen zřídka lze využít také destabilizaci srážením, kdy po přidavku vhodného chemického činidla vznikají ve vodě nerozpustné sraženiny. U takto vzniklých sraženin se již neuplatňuje stabilizace hydratačním obalem. [1]

2.3.4 Ovlivnění destabilizačních procesů

Destabilizační procesy jsou ovlivňovány především hydrolytickými a disociačními reakcemi, reakcemi srážecími, oxidačně-redukčními a komplexotvornými. Většina hydrolytických a disociačních reakcí, které jsou rozhodující pro průběh uvedených komplexních procesů, probíhá zpočátku rychleji a dále pak velmi pomalu. Rychlost těchto procesů je velmi závislá na teplotě, na koncentraci vodíkových nebo hydroxidových iontů a na průběhu předřazené nebo následující reakce. [10]

Jedná se zejména o hydrolytické a disociační reakce železitých a hlinitých solí jako základních koagulantů ve vztahu k uhlíčitanové rovnováze. Hydrolýza solí Fe^{3+} a Al^{3+} probíhá velmi rychle při vyšším pH, při nižším pH je průběh reakce velmi pomalý. [10]

Hydrolýza je také velmi závislá na teplotě. Rovnováha i kinetika hydrolytických reakcí je závislá na tzv. iontovém potenciálu, což je poměr mocenství a poloměru iontu. S rostoucím iontovým potenciálem vzrůstá rychlost hydrolýzy a snižuje se pH vylučování hydroxidu. Její průběh neodpovídá monomolekulární reakci. Výsledky nejlépe odpovídají mechanismu vratných reakcí. Rychlost zpětné reakce je závislá na pH, na koncentraci reakčních produktů a na teplotě. [10]

Při nízkých teplotách se vytváří tzv. pseudorovnováha, která je závislá na teplotě, na koncentraci koagulantu a na pH. S rostoucí koncentrací koagulantu se oblast pseudorovnováhy rozšiřuje. [10]

2.3.5 Úprava vody se zvýšeným obsahem huminových látek

Z teoretického rozboru problému a z výsledků laboratorních koagulačních zkoušek s huminovou vodou z různých lokalit odvodil Žáček dva základní mechanismy destabilizace huminové vody [18] :

- destabilizace samotnými ionty koagulantu a produkty částečné hydrolyzy koagulantu
- destabilizace částicemi hydroxidů železa nebo hliníku

Optimálního výsledku u prvního mechanismu je možno dosáhnout při určité hodnotě pH. Optimální podmínky čiření méně závisí na dávce koagulantu (pokud tato dávka není příliš nízká nebo příliš vysoká). Optimální dávka koagulantu (rozmezí vhodných dávek) je funkcí zejména koncentrace huminových látek v surové vodě. Průběh procesu významně ovlivňuje množství nehydrolyzovaného koagulantu, který je rovněž funkcí obsahu huminových látek ve vodě, jejich vlastností a hodnoty pH. Množství nehydrolyzovaného koagulantu velmi dobře odpovídá koncentraci disociovaných funkčních skupin v molekulách huminových látek.

První mechanismus je typický pro huminovou vodu s nízkým anebo nulovým obsahem hydrogenuhličitanových iontů, s nízkou hodnotou pH a s nízkým obsahem solí. [18]

Při uplatnění druhého mechanismu je účinnost procesu ve srovnání s prvním mechanismem nižší a vzrůstá se vzrůstajícími dávkami koagulantu, přičemž železité koagulanty jsou účinnější než hlinité. Druhý Mechanismus je typický pro huminovou vodu s vyšším obsahem hydrogenuhličitanových iontů, vyšší hodnotou pH a vyšším obsahem solí. [18]

2.3.6 Koagulační proces

Koagulační proces zahrnuje několik fází, v jejichž průběhu je třeba k upravované vodě přidat koagulant, zajistit jeho rychlé promísení s veškerou upravovanou vodou a vytvořit vhodné podmínky pro tvorbu dobře separovatelných vloček kalu. [4]

2.3.6.1 Dávkování koagulantu

Nejčastěji používanými koagulačními činidly jsou síran železitý a hlinitý. V posledních letech se objevily i směsné koagulanty obsahující společně hlinité i železité ionty, jež se používají například pro úpravu málo mineralizované vody. [1]

Z ekonomických důvodů se požaduje, aby dávka koagulantu byla co nejnižší při zabezpečení požadované jakosti upravené vody. Obecně platí, že dávka koagulantu je závislá na znečištění vody - čím je znečištění větší, tím větší musí být dávka. [4]

Základní dávka koagulantu se obvykle volí podle kyselinové neutralizační kapacity surové vody na základě empirického vztahu [1]:

$$D = 100 \cdot KNK_{4,5},$$

kde D [mg.l^{-1}] je základní dávka koagulačního činidla a $KNK_{4,5}$ [mmol.l^{-1}] celková kyselinová neutralizační kapacita. [1]

Tento základní odhad dávky koagulantu ovšem nelze považovat za optimální. Při hledání optimální dávky koagulantu koagulačním testem se rozsah dávek volí tak, aby základní dávka ležela přibližně uprostřed zvoleného rozsahu dávek. [1]

Základní dávku koagulantu bývá ovšem někdy vhodnější volit podle znečištění upravované vody organickými látkami. Základní dávka [mg.l^{-1}] se potom vypočítá podle empirického vztahu [3]:

$$D = 8 \cdot CHSK_{Mn},$$

kde D [mg.l^{-1}] je dávka koagulantu a $CHSK_{Mn}$ [$\text{mg.l}^{-1} \text{O}_2$] chemická spotřeba kyslíku stanovená v surové vodě manganistanovou metodou. [3]

Při určování základní dávky koagulantu je také možno vycházet z barvy, zákalu či suspendovaných látek. [1]

2.3.6.2 Kinetika koagulačního procesu

Podle velikosti změn soustavy můžeme koagulaci rozdělit na [6]:

- koagulaci skrytou – agregace nedosáhne takového stupně, aby se změna vlastností viditelně projevila;
- koagulaci zjevnou – projevuje se viditelnými změnami (změnou barvy, zákalem, vyvločkováním).

Rychlost tohoto procesu je závislá na [13]:

- frekvenci s jakou přicházejí částice do vzájemného kontaktu – je určována fyzikálními vlastnostmi vodního prostředí (teplotou, viskozitou, prouděním atp.) a gravitací, která působí na částice;
- agregátní stabilitě jednotlivých částic nebo molekul – je ovlivňována především chemickými vlastnostmi vodního prostředí a povrchovými vlastnostmi částic nebo reaktivitou molekul.

Průběh vlastní koagulace lze rozdělit z hlediska transportních mechanismů, které částice přivádějí do vzájemného kontaktu do dvou fází: perikinetické a ortokinetické. Dominantní transportní mechanismy v obou těchto fázích úzce souvisí s velikostí částice. [6]

Nenabitě částice se shlukují jednak tzv. tepelní koagulací (vlivem Brownova pohybu), která přibližně odpovídá perikinetické fázi koagulace a jednak gradientovou koagulací při pomalém míchání vody, při sedimentaci vloček, ve vločkovém mraku a na filtrech (ortokinetická fáze koagulace). [28]

Perikinetická fáze

V perikinetické fázi vznikají mikrovločky koloidních částic agregací vlivem Brownova pohybu (tepelný pohyb různými směry). Uplatňuje se především pro nejmenší částice vznikající na počátku koagulace bezprostředně po destabilizaci nečistot. [4]

Brownův pohyb - koloidní částice jsou v neustálém pohybu i tehdy, probíhá-li koagulace v ideálním klidu (bez vnějších hydromechanických vlivů). Vykonávají neustálý chaotický pohyb s četnými vzájemnými srážkami, které umožňují přiblížení rozdílně nabitých koloidů. Toto přiblížení umožňuje, aby se uplatnily Van der Waalsovy síly, vznikající vzájemným působením elektrických polí částic koloidů. Vlivem těchto sil dochází ke splynutí částic v jedinou, u níž není Brownův pohyb již tak zřetelný. [21]

Perikinetická koagulace může být [10]:

- pomalá – potenciál ζ klesl pod kritickou hodnotu ± 30 mV, avšak je odlišný od nuly,
- rychlá - potenciál ζ je roven nule anebo se nule velmi blíží.

Změnu počtu částic v perikinetické fázi koagulace v čase (dN/dt) je možno vyjádřit po zavedení zjednodušujících podmínek jako [9]:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha_p \cdot \frac{-4K_B \cdot T \cdot N^2}{3\eta},$$

kde N [-] je celkový počet částic v čase t [s], K_B [$1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹] je Boltzmanova konstanta, T [K] teplota, η [N.s.m⁻²] dynamická viskozita prostředí, α_p [-] koeficient kolizní účinnosti v perikinetické fázi. α_p je jediná veličina, již je možno ovlivnit – je žádoucí, aby se její hodnota co nejvíce blížila jedné. [9]

Doba perikinetické fáze koagulace je přímo úměrná počtu původně přítomných částic. Platí, že při velkém počtu částic probíhá poměrně rychle. Naopak při malém počtu prakticky nenastane (10^7 a menším počtu částic v 1 cm^3). Nezávisí podstatně na velikosti částic. Zředováním roztoku lze dobu rychlé koagulace libovolně prodloužit. Závislost celkového počtu částic na čase je kvadratická a na průběh vlastního vločkování má vliv také teplota a viskozita kapaliny. [16]

Ortokinetická fáze

V této fázi se již neuplatňuje tepelných pohyb částic (vzhledem k jejich velikosti). Pokračující agregace je vyvolaná vnějším působením, jako jsou gravitační síly a pohyb kapaliny. Tento pohyb však nesmí být příliš intenzivní, aby nedocházelo k rozbití již vytvořených vloček. Přechod mezi oběma etapami je plynulý. [1]

Ortokinetická fáze nastává při míchání a sedimentaci, kdy dochází ke střetávání částic. Toto stádium bývá nazýváno flokulace. [10]

Změnu počtu částic v ortokinetické fázi koagulace v čase (dN/dt) je možno vyjádřit po zavedení zjednodušujících podmínek jako [9]:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{2}{3} \cdot \alpha_0 \cdot G \cdot d^3 \cdot N^2,$$

kde $G [\text{s}^{-1}]$ je střední rychlostní gradient, $d [\text{m}]$ je průměr částic, $\alpha_0 [-]$ je koeficient kolizní účinnosti v ortokinetické fázi. [9]

Během ortokinetické fáze platí, že při klesání velkých částic klesá s rostoucí hloubkou počet zbylých malých částic, tj. zbytek znečištění. Platí však také, že pokud částice dosáhne jisté kritické velikosti, neváže již žádné další menší částice. To je způsobeno tím, že při pohybu částice v tekutém prostředí vzniká kolem ní proudění, jehož rychlostní složka tvoří normálu ke směru pohybu částice. Tato složka rychlosti je tím větší, čím větší jsou částice a čím rychleji tedy klesají. [16]

Malé částice, které jsou v dráze klesajících částic jsou jimi již před spojením odraženy, takže ke spojení vlivem kapilárních sil nemůže dojít. Bylo zjištěno, že klesající částice na sebe váže hlavně částice, jejichž průměr je 0,8krát menší než je samotný průměr této částice. Čím větší jsou klesající částice, tím snáze sedimentují, ale účinek proudění omezuje možnost shlukování částic. [16]

Vliv proudění kolem částic tedy působí, že ortokinetická koagulace – ačkoli se nejdříve s rostoucí hloubkou vody zrychluje – po dosažení kritické velikosti vloček ustává. [16]

2.3.6.3 Realizace čířícího procesu

Úplný proces číření se skládá ze tří operací [4]:

- z dávkování koagulantu a jeho promíchání s upravovanou vodou – rychlé míchání,
- z pomalého míchání během něhož dochází k vločkování,
- ze separace vloček usazováním a filtrací.

Mají-li být vločky dobře separovatelné, je nutno vzniklou suspenzi před vlastní separací dostatečně míchat, což je charakterizováno množstvím vložené energie. To lze vyjádřit jako intenzitu míchání působící v určitém časovém úseku. [15]

Obvykle se intenzita míchání popisuje pomocí takových veličin, jako je [15]:

- frekvence otáčení míchadla n ,
- obvodová rychlost konců lopatek míchadla u ,
- Reynoldsovo číslo pro míchání,
- příkon míchadla, vztažený na jednotku objemu míchané kapaliny nebo na jednotku hmotnosti míchané kapaliny.

Každá z uvedených veličin je vhodnou mírou intenzity míchání pro konkrétní míchací zařízení pracující s určitým systémem (danou kapalinou). [15]

Jako míru intenzity míchání navrhl Camp gradient rychlosti posunu vrstev míchané suspenze a jako míru vložené energie součin gradientu rychlosti a času, který nabývá tvaru bezrozměrového kritéria flokulace (v roce 1963 nazvaný číslem Campovým – Ca) [14]:

$$Ca = G \cdot t,$$

kde G [s^{-1}] je střední rychlostní gradient, t [s] je doba zdržení suspenze ve flokulačním prostoru s intenzitou míchání G . [14]

Hodnoty Ca se pohybují v rozmezí od 20000 do 210000. [14]

Střední rychlostní gradient je závislý na vlastnostech kapaliny a na množství vložené energie, která se disipuje v objemové jednotce nádrže za jednotku času [10][14]:

$$G = \sqrt{\frac{L}{\eta}},$$

L [$N \cdot m^{-2}$] je měrný příkon disipovaný v jednotce objemu flokulační nádrže, η [$N \cdot s \cdot m^{-2}$] je dynamická viskozita prostředí. [14]

Empiricky bylo zjištěno, že pro úspěšnou flokulaci (v kyselém číření železitými koagulanty v čířiči při teplotě vody $1^\circ C$) je nutno vložit energii odpovídající hodnotě $Ca = 125000$ až 150000 (pro hlinité koagulanty pak 75000 až 100000) - nárok na disipovanou energii s rostoucí teplotou klesá. [14]

Hodnoty rychlostních gradientů a Campových čísel je však třeba vztahovat k určité jakosti vyčiřené vody a zejména k určité kvalitě a charakteru separovaných částic. Optimální hodnoty Campových čísel se například podstatně liší ve vztahu k jednotlivým kritériím jakosti upravované vody, jako je obsah zbytkového koagulantu, barva či $CHSK_{Mn}$. [10].

Rychlé míchání

Rychlé míchání je charakterizováno vysokou hodnotou středního rychlostního gradientu ($G = \text{až } 1000 \text{ s}^{-1}$) a krátkou dobou zdržení ($t = \text{maximálně několik minut}$). Cílem rychlého míchání je ve vodě rychle a dobře zhomogenizovat nadávkované chemikálie. Rychlé míchání má za následek destabilizaci nečistot ve vodě přidaným koagulačním činidlem a tvorbu prvopočátečních elektroneutrálních destabilizovaných částic. Jedná se o perikinetickou fázi koagulace. [1]

Pomalé míchání

Pomalé míchání naopak charakterizují nižší míchací gradienty (pro železité koagulanty se doporučuje G do $60\text{--}100 \text{ s}^{-1}$; pro hlinité do $30\text{--}50 \text{ s}^{-1}$) a delší doba zdržení ($t = 20 \text{ až } 30 \text{ minut}$). Během této fáze míchání probíhá ortokinetická koagulace, tedy dochází k tvorbě mechanicky dobře separovatelných makrovloček. Nízký gradient míchání je využíván proto, aby nedocházelo k rozbíjení již vytvořených makrovloček. Dlouhá doba zdržení je nutná z toho důvodu, aby při malém míchacím gradientu došlo k požadovanému počtu srážek vloček a vytvoření dobře separovatelné suspenze. [1]

Sedimentace

Během procesu sedimentace dochází k separaci tuhých částic od kapaliny. Tento proces je vyvolaný působením gravitačního zrychlení. Při nízkých koncentracích částic se jednotlivé částice chovají jako částice izolované (prostá sedimentace). Pokud jsou částice přítomny ve větším množství (přibližně nad $0,5 \text{ obj.}\%$) ovlivňují viskozitu prostředí (rušené usazování). [1]

Rychlost klesání jedné částice v kapalině v klidu závisí na rozměru a tvaru částice, na měrné hmotnosti částice a kapaliny a na kinematické viskozitě kapaliny. Tvar částice podstatně ovlivňuje rychlost klesání. [17]

Na počátku usazování je částice v klidu. Její klesání je způsobeno tíhou v kapalině. Rychlost klesání na počátku vzrůstá, současně se zvětšuje také odpor F . Obě síly se v krátké době vyrovnají a částice klesá od tohoto okamžiku konstantní rychlostí. [17]

Filtrace

Filtrací se rozumí oddělování směsi dvou fází pomocí propustného materiálu, kterým prochází pouze jedna z obou fází. Podle druhu filtrace a fyzikálních i chemických vlastností oddělovaných látek se musí volit vhodný filtrační materiál. [29]

Cílem filtrace je zachycení suspenze na povrchu zrna filtrační náplně. Toto zachycení je způsobeno slabými fyzikálními adhezními silami s velmi malým dosahem. Aby se mohly tyto síly uplatnit, je nutné, aby se částice suspenze separované z vody dotkla povrchu zrna. Zároveň je nutné, aby tečné síly vznikající při proudění vody a které mají snahu odtrhnout zachycenou vločku z povrchu zrna byly nižší než síly adhezní. [1]

Nejčastěji se využívá filtrace písková. Písková filtrace bývá většinou posledním separačním stupněm před distribucí pitné vody do sítě. Pokud je úpravná jednostupňová je filtrace jediným separačním stupněm, což na ni klade zvýšené požadavky. [1]

Lze rozlišit dva druhy filtrace [5]:

- filtrace rychlá – je zařazována jako separační stupeň při chemické úpravě vody,
- filtrace pomalá – je založena na biologických separačních procesech organismů přisedlých na zrnech písku.

Rozdělení filtrů dle směru průtoku vody filtrem [5]:

- průtok vody filtrem shora dolů – při průchodu pískovou filtrační vrstvou dochází k zachytávání částic na povrchu zrn písku a ve volných prostorech filtrační vrstvy. Při separaci se uplatňuje několik mechanismů např. sorpce, sedimentace atd.
- obráceně protékané filtry – výhoda spočívá v tom, že i při použití jednoho materiálu je možné získat optimální velikostní složení jednotlivých částí náplně. Voda přiváděná do spodní části filtru nejprve prochází náplní s největšími zrny a nakonec zrny nejmenšími, které dokáží separovat i velmi malé částice.

Pokud je část pórů a kanálků ve filtru zaplněna separovanými částicemi, zvětšuje se tlaková ztráta na filtru, zhoršuje se také kvalita filtrátu a filtr je nutno vyprat. Při praní filtru je nutné celé filtrační lože částečně expandovat (vzduchem a po chvíli také vzduchem a vodou). Intenzivní turbulencí se uvolní zachycené částice nečistot a prací voda je odplavuje do odpadu. [5]

2.3.7 Základní faktory ovlivňující průběh čiření

Čiření je komplexní děj složený z řady dílčích procesů, které jsou na sebe vzájemně závislé. [1]

Dílčí procesy jsou závislé na pH, iontové síle, teplotě, oxidačně-redukčním potenciálu vody na koncentraci separovaných částic atd. Je tedy zřejmé, že celková závislost bude ovlivněna podmínkami čiření a zejména průběhem převládajícího děje. [9]

Klíčové faktory pro proces koagulace jsou optimální dávka koagulantu a optimální pH.

K optimalizaci chemických podmínek koagulace je navržena řada experimentálních metod, které lze rozdělit do tří skupin [9] :

- metody zaměřené na samotnou částici a na její potenciální schopnost agregovat
- metody založené na sledování tvorby vloček a sledování změn jejich velikosti
- metody, které navíc aplikují nějaký způsob separace vznikající suspenze.

2.3.7.1 Teplota

Teplota vody má mnohostranné vlivy na procesy při úpravě vody. Nízká teplota v zimních měsících způsobuje v naprosté většině provozní problémy, kterými je zejména snížení separační účinnosti úpravní. Ve vodních nádržích je naopak nízká teplota velmi žádoucí, neboť zpomaluje průběh biologických procesů – jak rozkladných, tak produkčních. [20] [25]

Nízká teplota při koagulaci má negativní vliv hlavně na vznik dobře sedimentovatelných vloček (vznikají menší částice, které hůře sedimentují) a na zbytkové koncentrace koagulantu i na $CHSK_{Mn}$. Proto je vždy důležité provádět pečlivou optimalizaci chemických podmínek úpravní. To znamená, že z hlediska chemismu procesu musí být i vzhledem k teplotě vody nalezena optimální hodnota dávky koagulantu, koagulačního pH a nejvhodnější typ použitého koagulantu. Obecně platí, že se snižující se teplotou klesá optimální dávka koagulantu a snižuje se optimální pH. Negativní vliv teploty může být potlačen zvýšenou intenzitou rychlého míchání. [20] [25]

2.3.7.2 Optimální pH

Čím je nižší hodnota pH, tím je koagulace účinnější a je také vyšší odstranění organických látek. Zároveň je ovšem vyšší koncentrace zbytkového koagulantu v upravené vodě. Hodnota pH použitá pro koagulaci tedy musí být taková, aby došlo k požadovanému odstranění organických látek z vody a aby byly současně dodrženy limity pro zbytkový obsah koagulačního činidla. [1]

Ani nadbytek koagulantu není výhodný. Nadbytek vzniklých polyhydroxykomplexů způsobí, že v systému převažují částice s opačným znaménkem povrchového náboje, než mají nečistoty ve vodě. Dochází k jejich odpuzování a tím k obtížné koagulaci. Za optimem tak dochází ke zhoršení kvality upravované vody, přestože se dávka koagulantu zvyšuje. [1]

U železitých koagulantů je optimální pH v oblasti 4,7 – 5,8 pro organicky znečištěné vody a pro vody s nižším obsahem organického znečištění leží toto pH v oblasti 5,2 – 6,0. U hlinitých koagulantů je optimální pH posunuto o 0,5 – 0,6 jednotek výše. Příčinou je vyšší rozpustnost hliníku v kyselé i zásadité oblasti. [1]

2.3.7.3 Koagulant

Požaduje se, aby dávka koagulantu byla z ekonomických důvodů co nejnižší. Takže se zpravidla volí dávka nižší než optimální, ale tak, aby byla dosažena kvalita upravené vody dle platných předpisů. V některých případech nelze optimální dávku snížit, protože již při použití optimální dávky se stěží dosáhne požadované kvality upravené vody. [1]

Optimální dávka koagulačního činidla se zjišťuje zpravidla s použitím laboratorního míchacího zařízení (míchací kolony). Během tohoto tzv. sklenicového pokusu se jednoduchým způsobem modeluje úprava vody čířením za použití odstupňovaných dávek koagulačního činidla. Podle výsledků se pak volí provozní dávka koagulačního činidla. [1]

Dávka koagulantu má zásadní vliv na zbytkovou hodnotu $CHSK_{Mn}$ a hodnota optimální dávky je závislá nejen na teplotě, ale také na reakčním čase. S přibývajícím reakčním časem se nejen zvyšuje účinnost odstranění barvy a zbytkového koagulantu, ale i poloha optima dávky koagulantu. Optimální dávky se ovšem mohou lišit podle kritéria, pro které jsou vyhodnocovány. [10][24]

Podmínkou optimálního průběhu reakce je vyrovnaní kladného i záporného náboje. Přebytek záporného náboje (nedostatečná dávka koagulantu) nebo přebytek kladného náboje (vyšší dávka koagulantu než odpovídá optimu) vede ke zhoršení průběhu procesu a podstatnému snížení účinnosti. [10][24]

U povrchové vody huminového charakteru je možno vysledovat relaci mezi barvou surové vody a množstvím organických látek (stanoveným například jako CHSK) a z toho plynoucí vhodnou dávkou koagulantu. [27]

Jestliže dochází k předalkalizaci huminové vody, zvyšuje se optimální dávka koagulantu (cca o 0,6 – 0,8 násobek dávky koagulantu ekvivalentní dávce vápna použité při předalkalizaci), rozšiřuje se optimální oblast koagulace a snižuje se obsah zbytkového koagulantu v maximu se opět rozšiřuje. Optimální hodnota pH koagulace se zvýšením dávek vápna při předalkalizaci nemění. [10]

Částečně je možné pozitivně ovlivnit kvalitu upravované vody také použitím vhodného koagulantu a tím částečně eliminovat negativní vlivy nízké teploty na agregační reakce. [9]

Koagulační proces také významně ovlivňuje množství nezhydrolyzovaného koagulantu. Je funkcí koncentrace huminových látek ve vodě, jejich vlastností, dávky koagulantu a hodnoty pH (se snižující se hodnotou pH číření a rostoucí dávkou se značně zvyšuje). [10]

Množství nezhydrolyzovaného koagulantu odpovídá koncentraci odstraněných huminových látek a tím i počtu disociovaných karboxylových funkčních skupin v molekulách huminových látek, přičemž závisí především na molekulární či ekvivalentní hmotnosti, průměrné disociační konstantě karboxylových funkčních skupin nebo specifické oxidovatelnosti huminových látek. [10]

2.3.8 Pomocné koagulační prostředky

Vedle základního hydrolyzujícího koagulačního činidla lze do koagulačního procesu dávkovat v nižších koncentracích i tzv. pomocné koagulanty. Účelem dávkování těchto prostředků je hlavně tvorba větších a kompaktnějších vloček, které mají lepší sedimentační vlastnosti a jsou lépe separovatelné. Pomocné koagulační prostředky lze rozdělit podle principu na kterém pracují na [7]:

- prostá zatěžkávadla - jsou zabudována do vločky, čímž zvyšují její hustotu a tím také sedimentační rychlost,
- vysokomolekulární látky s dlouhým polymerním lineárním řetězcem – jsou schopny navzájem poutat mikrovločky a vločky do větších celků a zároveň tvoří kompaktnější agregáty. Dávkuje se ve fázi pomalého míchání. Při vyšších rychlostních gradientech totiž může dojít k narušení jejich lineární makromolekulární struktury a tím k jejich deaktivaci.

Nevýhodou pomocných koagulačních prostředků jsou zvýšené investiční náklady při dávkování dalších chemikálií a zbytkové koncentrace těchto látek ve vodě. Pomocné koagulační prostředky se tedy využívají jen v případech, kdy jsou separační vlastnosti vloček tak nepříznivé, že se bez dávkování těchto látek neobejdeme.

Pomocné koagulační prostředky lze rozdělit do několika skupin [7]:

- zatěžkávala – yperit, mletý vápenec, práškové aktivní uhlí,...
- aktivovaná kyselina křemičitá – dnes se již nepoužívá,
- přírodní organické polymery – látky na bázi polysacharidů (většinou škrobů),
- syntetické polymery – dnes jsou nejrozšířenější látky na bázi polyakrylamidu.

2.3.9 Souhrn

S ideální koagulací se setkáváme jen zřídka. U povrchové vody vlivem stability koloidů a nevhodným poměrem nábojů koloidů koagulace neprobíhá dokonale. Stabilita je podmíněna velikostí koloidních částic, která po ukončení koagulace určuje sedimentační rychlost vzniklé suspenze. [21]

Během míchání nelze dosáhnout stejně velkých vloček, které by podléhaly stejným mechanickým vlivům. Při optimálních podmínkách koagulace je možno získat přibližně stejně velké vločky o stejné sedimentační rychlosti. Důležité jsou mechanické děje, které probíhají při míchání. Ve stádiu svého vzniku vykonávají vločky rotační pohyb kolem své osy a kruhový kolem osy míchání. Hmota vločky ovšem není kolem těchto pohybových os rozložena rovnoměrně. Další míchání působí nárůst vloček. V první fázi míchání tedy vznikají matečné krystalické zárodky vloček, na které se nabalují další koloidní částice a ionty. Ty jsou příčinou vzniku elektrických dvojvrstev jako sídel elektrické aktivity a nábojů koloidů. [21]

Koloidní útvary podléhají pohybům několika druhů [21]:

- rotační pohyb kolem osy míchání (ortokinetická fáze koagulace)
- sedimentační pohyb (působením gravitace)
- Brownův molekulární pohyb (perikinetická fáze koagulace)

Pohyby a) a b) lze upravit regulací rychlosti míchadel a volbou vertikálního nebo horizontálního způsobu míchání (při vertikálním způsobu dochází k menšímu tříštění vzniklých vloček). [21]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Přístroje a vybavení

- pH metr ORION model 290A,
- digitální teploměr GTH 175/Pt, GREISINGER electronic, Německo,
- přenosný konduktometr HI 8733, HANNA instrument,
- centrifuga MLW electronic T 62.2.; úhlový rotor 6x100 ml s možností volby otáček, vyrobená v NDR,
- AQ 03 (MT 75), AQUAOSMOTIC, Tišnov, ČR,
- spektrofotometr SPECORD 40, ANALYTIK JENA – jednopaprskový spektrofotometr s polovodičovým detektorem pro měření v rozsahu 190 – 1100 nm; software WinASPECT,
- flocculator 2000, Lemura Kemwater AB, Švédsko,
- míchací kolona MK 6, Gestra, Sedloňov,
- sítovací stroj typ AS 200 basic, Retsch, Německo.

3.2 Chemikálie

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Lachema Neratovice),
- H_2SO_4 p.a. 95-97% (Onex, Rožnov pod Radhoštěm),
- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ p.a (Lachema Neratovice),
- CH_3COOH p.a. 99,8% (Lachema Neratovice),
- $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ p.a. (Pental, Chrudim),
- $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.a. (Lachema Brno),
- HCl p.a 35% (Lachema Neratovice),
- $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Lachema Brno),
- KMnO_4 (Lachema Brno).

3.3 Příprava modelové vody

V průběhu celé práce byla modelová voda připravována mícháním vody z odtoku radostínského rašeliniště, vodovodní vody z brněnské distribuční sítě a demineralizované vody připravené zařízením AQ 03 z vodovodní vody. Míchání bylo řízeno tak, aby výsledné hodnoty vybraných ukazatelů jakosti vody byly po celou dobu práce stálé (viz Tab. 5). Vzhledem k tomu, že složení vstupních složek modelové vody vykazovalo jen malé změny, tak zastoupení těchto složek bylo (pro objem 25 litrů) většinou v poměru:

- 2,75 l huminové vody – odebrané dne 15.1.2008 z rašeliniště u Radostína – subregion Velké Dářko (příloha č.1),
- 4,00 l vodovodní vody,
- 18,20 l demineralizované vody,
- 47,5 ml HCl o koncentraci $0,1 \text{ mmol.l}^{-1}$.

Tab. 4.: Parametry jednotlivých vod používaných pro přípravu modelové vody

	Radostínská voda	Vodovodní voda	Destilovaná voda
alkalita - $\text{KNK}_{4,5}$ [mmol.l^{-1}]	-	3,6	-
vodivost [mS.m^{-1}]	6,45	50,7	0
CHSK_{Mn} [mg.l^{-1}]	44,8	0,12	0,05
A₂₅₄ kyveta 1 cm	1,714	0,019	-

Tab. 5.: Parametry připravené modelové vody

alkalita - $\text{KNK}_{4,5}$ [mmol.l^{-1}]	0,4
vodivost [mS.m^{-1}]	10,0
CHSK_{Mn} [mg.l^{-1}]	5,0
A₂₅₄ kyveta 1 cm	0,2

3.4 Koagulační testy

Ke koagulačním testům byl používán 5% roztok $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ připravený rozpuštěním 25 g pevného $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ v destilované vodě a doplněním na objem 500 ml destilovanou vodou. V případě centrifugačního koagulačního testu byl připravený koagulant vždy těsně před dávkováním zředěn na 1% roztok.

3.4.1 Sklenicový koagulační test

K laboratorním koagulačním zkouškám úpravy huminové vody bylo použito šestimístního laboratorního míchacího zařízení (míchací kolona MK 6). Za běžných podmínek je určitou výhodou tohoto zařízení společný pohon jednotlivých míchadel, čímž je zajištěna stejná intenzita a také doba míchání u všech šesti reaktorů.

Před zahájením pokusu byly do jednotlivých míchacích nádob odpipetovány odstupňované dávky koagulantu, jež byly rychle promíchány se dvěma litry upravované modelové vody. Fáze rychlého míchání byla udržována 20 sekund (240 ot.min^{-1}); následovala fáze míchání pomalého (25 ot.min^{-1}) po dobu 15 minut. Poté byl vypnut společný pohon míchadel a následovala 15-ti minutová fáze sedimentace. Po ukončení fáze sedimentace následoval odběr vzorků vody (300 ml) a jejich filtrace pískovým filtrem. Po každém použití byla filtrační vrstva regenerována důkladným propláchnutím vodou.

U takto upravené vody byla stanovována absorbance (při vlnové délce 254 nm a 387 nm), zbytková koncentrace železa a CHSK_{Mn}. Na základě výsledků koagulačních zkoušek byla stanovena optimální dávka koagulantu (v závislosti na obsahu organických látek a na zbytkové koncentraci železa).

3.4.2 Centrifugační koagulační test

Centrifugační koagulační test (dle Dolejše) klade důraz na optimalizaci chemických podmínek perikinetického stádia koagulace. Centrifugační test je založen na skutečnosti, že běžné laboratorní centrifugy jsou schopné separovat částice o velikosti asi $0,1\ \mu\text{m}$ – což je hranice, kde bezpečně dominuje transport Brownovým pohybem, takže při studiu vzniku a chování agregátů o této velikosti lze vynechat jakékoli míchání. Další zvětšování rozměrů vznikajících agregátů je závislé na hydraulických parametrech konkrétních zařízení.

U tohoto testu je kladen důraz zejména na: dokonalé promísení koagulantu s upravenou vodou, dodržení dostatečného času pro hydrolýzu koagulantu a pro agregaci vzniklých částic a také na odstředění vzniklé suspenze.

Tento koagulační laboratorní test probíhal v šesti skleněných odměrných válcích o objemu 250 ml. Do jednotlivých odměrných válců byly odpipetovány odstupňované dávky koagulantu. Do odměrných válců bylo poté velkoobjemovou stříkačkou (Jannet 150 ml) přidáno 250 ml upravované modelové vody, čímž došlo k jejímu rychlému promíchání s koagulantem. Po agregační fázi, která trvala 10 a 40 minut bylo do centrifugačních kyvet odebráno vždy 75 ml vzorku upravované modelové vody. V odebraných vzorcích vody byly vločky kalu separovány 5-ti minutovým odstředěním při $4500\ \text{ot} \cdot \text{min}^{-1}$. V odstředěných vzorcích byla stanovena absorbance při vlnových délkách 254 a 387 nm a také zbytková koncentrace železa.

Optimální dávka byla stanovena na základě naměřených absorbancí a obsahu zbytkového železa.

3.4.3 Modifikovaný koagulační test

Pro srovnání se dvěma výše uvedenými uspořádáními koagulačního testu byla zvolena jeho modifikace pro použití míchacího zařízení Flocculator 2000. Výhodou tohoto zařízení je možnost zahájení pokusů v jednotlivých reaktorech v odstupňovaných časových intervalech a nezávislé programování podmínek testu v jednotlivých koagulačních nádobách..

Při tomto koagulačním testu bylo používáno šesti litrových kádinek, do nichž byl odměřen jeden litr upravované modelové vody. Na počátku rychlého mísení bylo do jednotlivých kádinek odpipetováno odstupňované množství koagulantu a průběh testu byl řízen programem voleným podle požadavků na testování vlivu různých podmínek na výsledek testu.

Výsledky byly vyhodnocovány obdobně jako u porovnávaných uspořádání koagulačního testu. Po sedimentaci a pískové filtraci byla proměřena absorbance (při 254 a 387 nm), stanovena CHSK_{Mn} a zbytková koncentrace železa.

3.5 Stanovení vybraných ukazatelů

3.5.1 Stanovení zbytkové koncentrace koagulantu

Ke zjištění zbytkové koncentrace koagulantu byl ve vzorcích vody stanovován obsah železa podle ČSN ISO 6332 [31].

Podstatou zkoušky je, že po přidavku 1,10 – fenantrolinu ke zkoušenému vzorku vody vzniká červenooranžový komplex, jehož zbarvení je stálé několik hodin a lze ho využít ke spektrofotometrickému stanovení při vlnové délce 510 nm. [31]

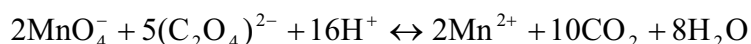
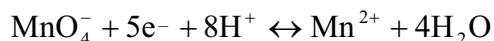
Vyhláškou pro pitnou vodu je stanovena nejvyšší přípustná koncentrace železa v pitné vodě na 0,2 mg.l⁻¹. [37]

3.5.2 Stanovení oxidovatelnosti (CHSK_{Mn})

Chemická spotřeba kyslíku je definována jako množství kyslíku, které se za přesně vymezených uzančních podmínek spotřebuje na oxidaci organických látek ve vodě silným oxidačním činidlem. Je tedy mírou celkového obsahu organických látek ve vodě a tím i důležitým ukazatelem organického znečištění vody. [19]

Bylo využíváno stanovení oxidovatelnosti manganistanovou metodou (Kubelova metoda), dle ČSN 83 0520 – část 14. [33]

Metoda je založena na oxidaci organických látek (obsažených ve vzorku vody) manganistanem draselným v kyselém prostředí kyseliny sírové při desetiminutovém varu. Oxidace musí probíhat za přebytku manganistanu (minimálně 40%). Úbytek manganistanu (tj. množství spotřebované na oxidaci organických látek) se zjistí odměrným manganometrickým stanovením. Po ukončení oxidace se do reakčního roztoku přidá známé množství standardního odměrného roztoku kyseliny šťavelové. Ta se zpětně titruje manganistanem draselným. Probíhající reakce [19]:



3.5.3 Stanovení absorbance

Pojem absorbance je definován jako záporný dekadický logaritmus transmitance, tj. poměru zářivého toku propuštěného k zářivému toku dopadajícímu. Pro absorbanci byl dříve používán pojem extinkce.

Absorbance je přímo úměrná koncentraci a tloušťce absorbující vrstvy [38]:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l,$$

kde A je absorbance, c [mol.dm⁻³] je látková koncentrace absorbující látky, l [cm] je tloušťka absorbující vrstvy, ε [dm³.mol⁻¹.cm⁻¹] je molární absorpční koeficient – konstanta pro danou látku za daných podmínek při určité vlnové délce. [38]

Absorbance byla proměřována v ultrafialové oblasti při vlnové délce 254 nm (měřeno v křemenné kyvetě 1 cm) a ve viditelné oblasti při vlnové délce 387 (měřeno v křemenné kyvetě 5 cm) a 510 nm (měřeno ve skleněné kyvetě 1 cm).

3.5.4 Stanovení vodivosti (konduktivity)

Vodivost je základní aditivní vlastností roztoků elektrolytů. Z elektrolytů vznikají disociační ionty, které přenášejí elektrický proud. Vodivost roztoků je závislá na koncentraci a disociačním stupni elektrolytů, nábojovém čísle iontů, pohyblivosti iontů v elektrickém poli a teplotě roztoku.

Vodivost je převrácená hodnota odporu a její jednotkou je S (Siemens). Pro srovnání vodivosti různých vodičů se používá konduktivita (měrná vodivost), jejíž jednotkou je $S \cdot m^{-1}$.

Stanovená konduktivita vody tedy udává informace o obsahu iontů, a tím i o koncentraci rozpuštěných disociovaných látek. [19]

3.5.5 Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (alkality) – $KNK_{4,5}$

Kyselinová neutralizační kapacita voda vyjadřuje schopnost vody vázat určité množství kyseliny do zvolené hodnoty pH. Zvolená hodnota pH se připojuje ke zkratkám jako index. KNK je tedy látkové množství jednosytné kyseliny, které spotřebuje 1 litr vody pro dosažení zvolené hodnoty pH.

Volba hodnoty pH závisí na účelu, ke kterému má neutralizační kapacita sloužit. Při analýze přírodní, pitné a užitkové vody se obvykle používají dvě hodnoty KNK [19]:

$KNK_{8,3}$ – zjevná alkalita – indikátor fenolftalein

$KNK_{4,5}$ – celková alkalita – indikátor methylová oranž.

Při stanovení $KNK_{4,5}$ bylo postupováno dle ČSN ISO 9963-1. [32]

Principem stanovení $KNK_{4,5}$ je titrace 100 ml vzorku vody odměrným roztokem HCl o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ na směsný indikátor. [32]

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Po chemické stránce dochází při úpravě vody čiřením ke změně obsahu organických látek. Z tohoto pohledu byly výsledky různých koagulačních testů porovnávány na základě absorbance při 254 nm (A_{254}), absorbance při 387 nm (A_{387}) a CHSK_{Mn} . Kromě toho je třeba – s ohledem na jakost upravené vody - sledovat i zbytkovou koncentraci železa, vneseného do upravované vody přídatkem koagulantu. Koncentrace železa a hodnota CHSK_{Mn} byla u jednotlivých vzorků vody odebraných po koagulaci zjišťována metodou kalibrační křivky.

4.1 Analytické metody

Použité analytické metody byly posouzeny podle normy ČSN ISO 8466-1 [30]. V souladu s požadavky této normy byly určeny statistické charakteristiky lineární kalibrační funkce pro jednotlivé analytické metody [30]:

- reziduální směrodatná odchylka s_y – charakterizuje rozptýlení informačních hodnot kolem vypočítané regresní přímky, je měřítkem vhodnosti popisujícím shodu kalibrace.
- směrodatná odchylka metody s_{x0} – vyjadřuje poměr mezi reziduální směrodatnou odchylkou a citlivostí kalibrační funkce. Je mírou vhodnosti pro použití analytické metody a platí uvnitř pracovního rozsahu. Umožňuje porovnání nezávislých analytických metod.
- parametry regresní přímky a a b (b - citlivost analytické metody; hodnota směrnice kalibrační funkce úplné analytické metody se zahrnutím všech kroků postupu v rozmezí pracovního rozsahu).
- konfidenční intervaly pro očekávanou hodnotu koncentrace daného analytu na hladině statistické významnosti $\alpha = 0,05$.

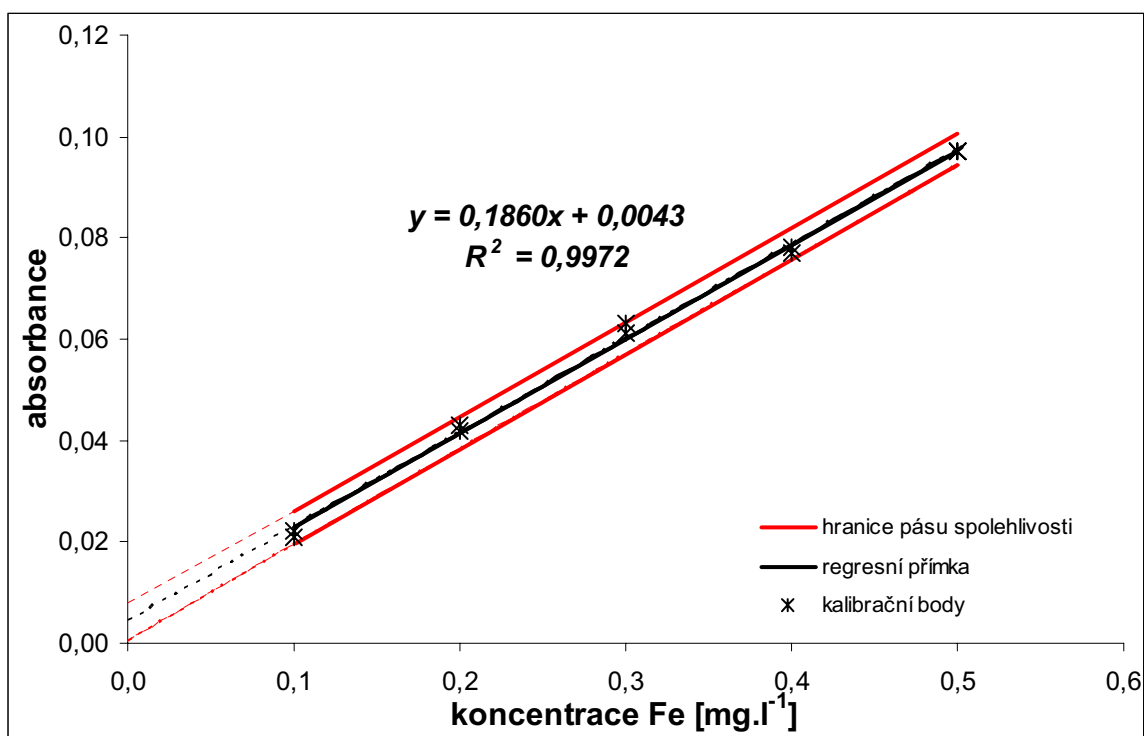
Z kalibrační závislosti byly dále vypočteny hodnoty:

- detekčního limitu metody (DLM) dle Grahama [35] – za DLM je zde považována koncentrace analytu, kterou nemůžeme na dané hladině statistické významnosti ($\alpha = 0,05$) odlišit od koncentrace nulové, tj. koncentrace analytu, jejíž dolní mez intervalu spolehlivosti je právě rovna nule.
- detekčního limitu metody dle Millera [36] – tj. koncentrace analytu, jíž odpovídá hodnota informační veličiny rovná hodnotě úseku na ose y regresní přímky a , zvětšené o trojnásobek reziduální směrodatné odchylky s_y .
- meze stanovitelnosti dle Millera [36] – tj. koncentrace analytu, jíž odpovídá hodnota informační veličiny rovná hodnotě úseku na ose y regresní přímky a , zvětšené o desetinásobek reziduální směrodatné odchylky s_y .

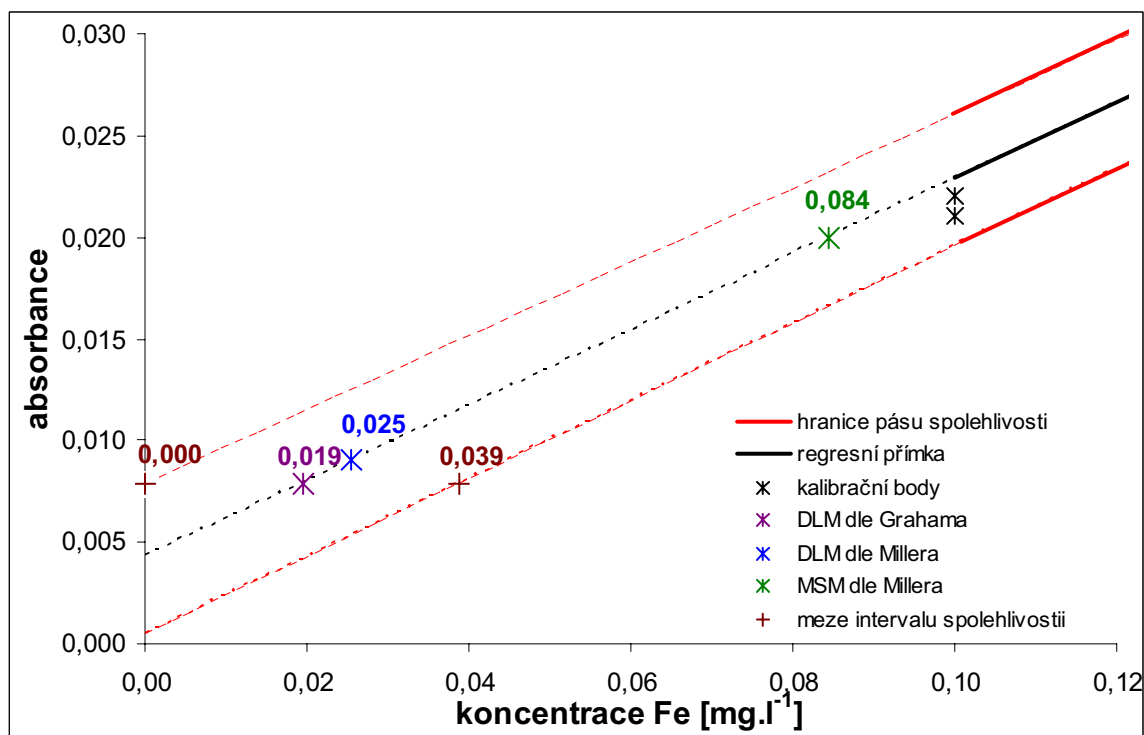
Dolní meze pracovního rozsahu byly u použitých metod voleny tak, aby byly dostatečně vyšší než příslušné DLM.

4.1.1 Stanovení železa

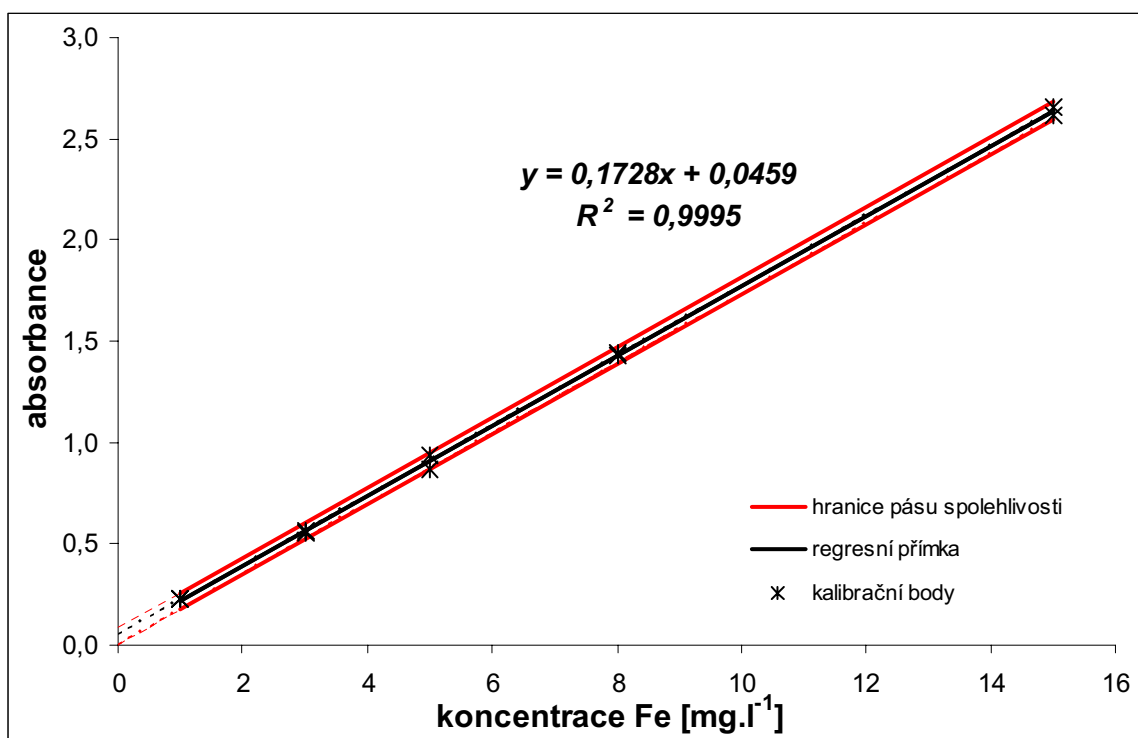
Pro získání kalibrační závislosti byly připraveny dvě řady kalibračních roztoků. První s koncentracemi 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 a 0,5 mg.l^{-1} , druhá s koncentracemi 1; 3; 5; 8 a 15 mg.l^{-1} . Tyto kalibrační roztoky byly zpracovány dle ČSN ISO 6332 [31] stejně jako vzorky vody odebrané po koagulačních testech.



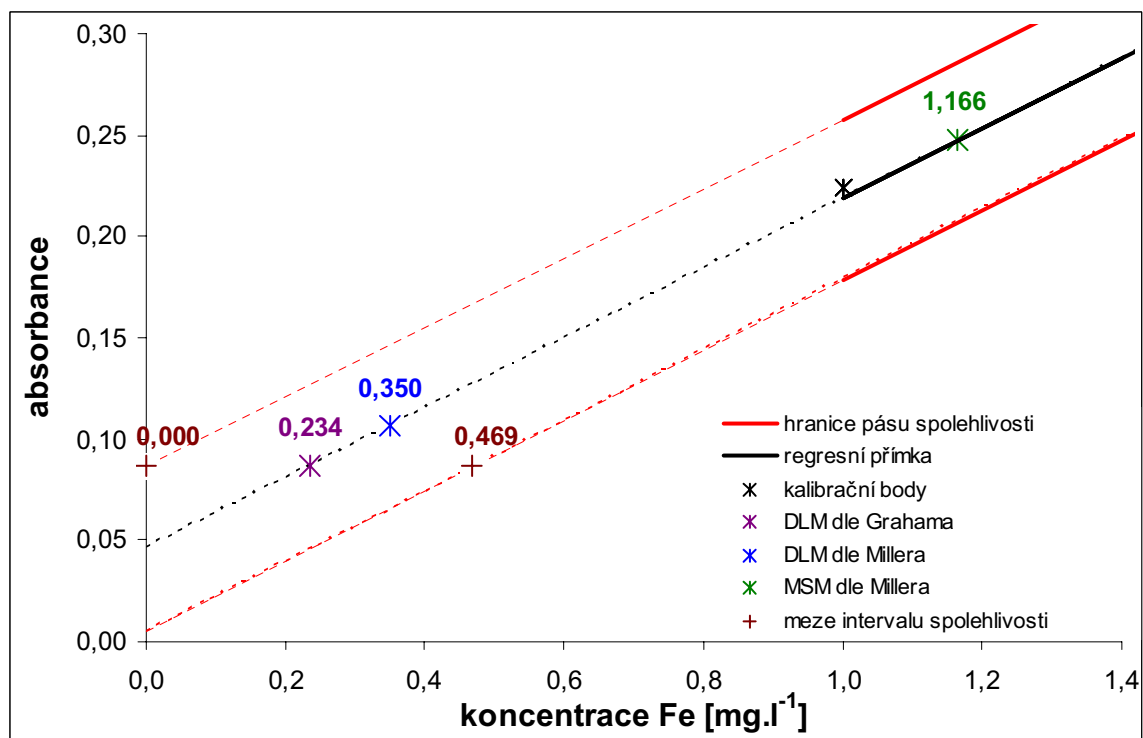
Graf 1.: Kalibrační závislost s páso spolehlivosti pro stanovení železa (koncentrace 0,1-0,5 mg.l⁻¹)



Graf 2.: Detekční limit metody a mez stanovitelnosti pro stanovení železa (koncentrace 0,1-0,5 mg.l⁻¹)



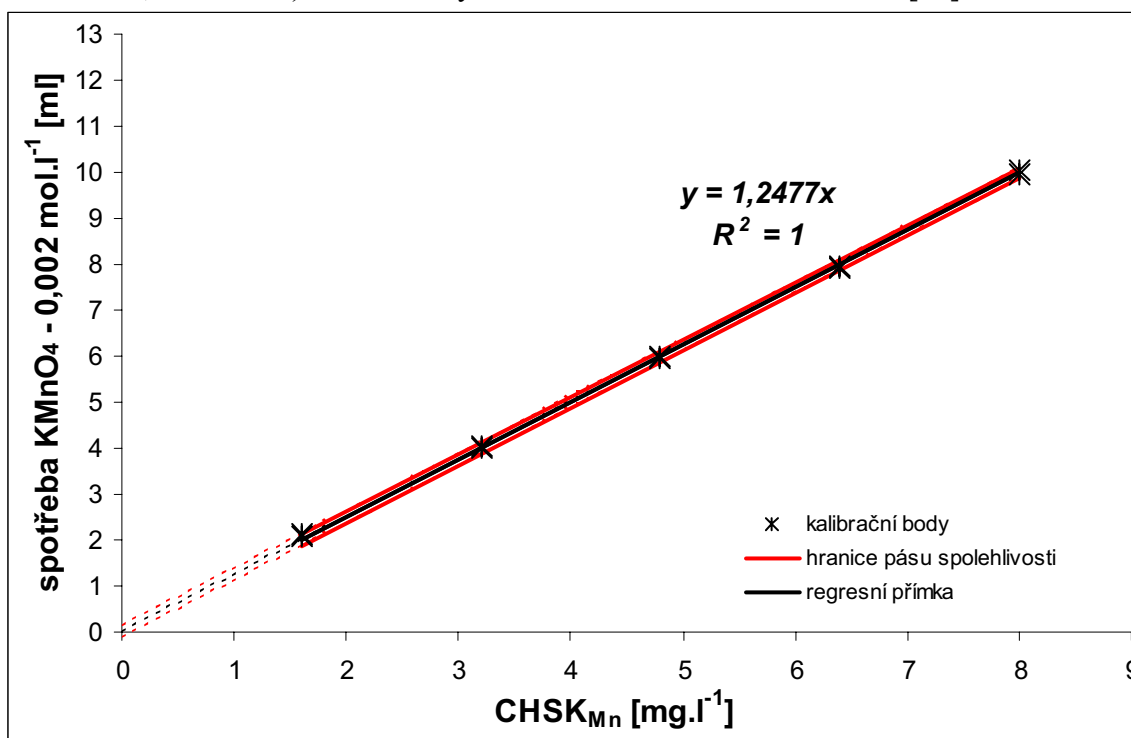
Graf 3.: Kalibrační závislost s pásy spolehlivosti pro stanovení železa (koncentrace 1-15 mg.l⁻¹)



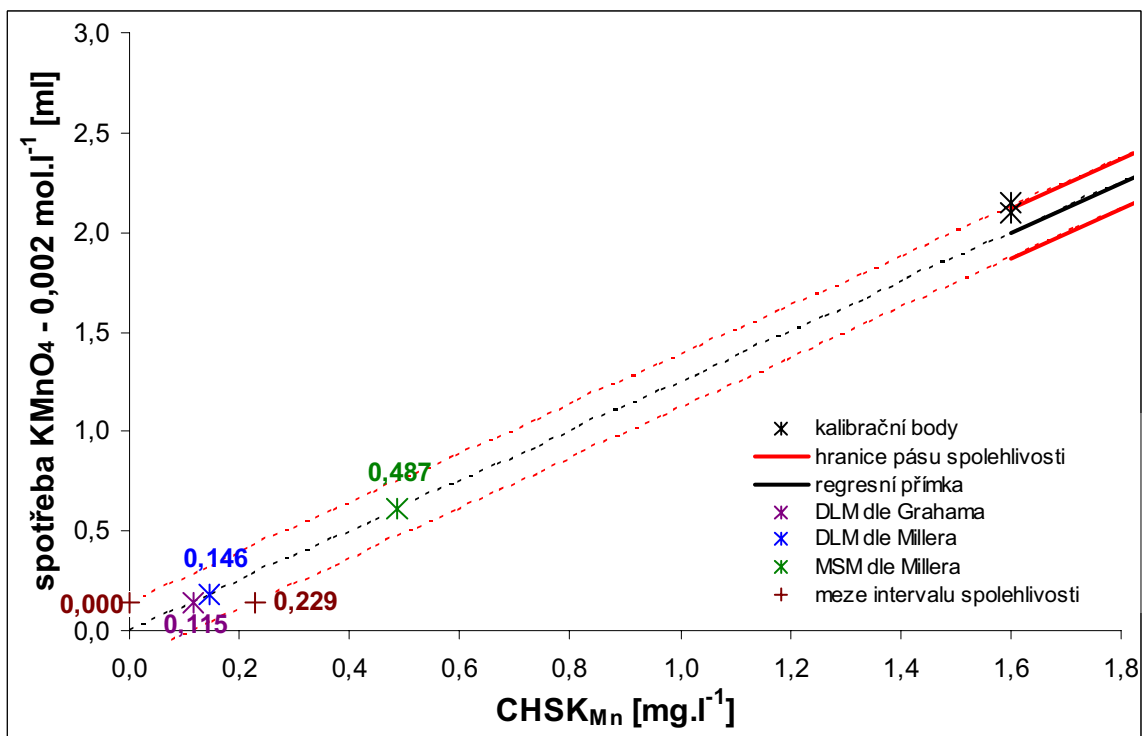
Graf 4.: Detekční limit metody a mez stanovitelnosti pro stanovení železa (koncentrace 1-15 mg.l⁻¹)

4.1.2 Kalibrační závislost pro stanovení CHSK_{Mn}

Pro získání kalibrační závislosti byla připravena řada kalibračních roztoků: 1,6; 3,2; 4,8; 6,4 a 8,0 mg.l^{-1} O_2 (hodnoty CHSK byly nastaveny přidavkem roztoku kyseliny šťavelové o koncentraci 0,005 mol.l^{-1}). CHSK_{Mn} byla stanovena dle ČSN 830520-14 [33].



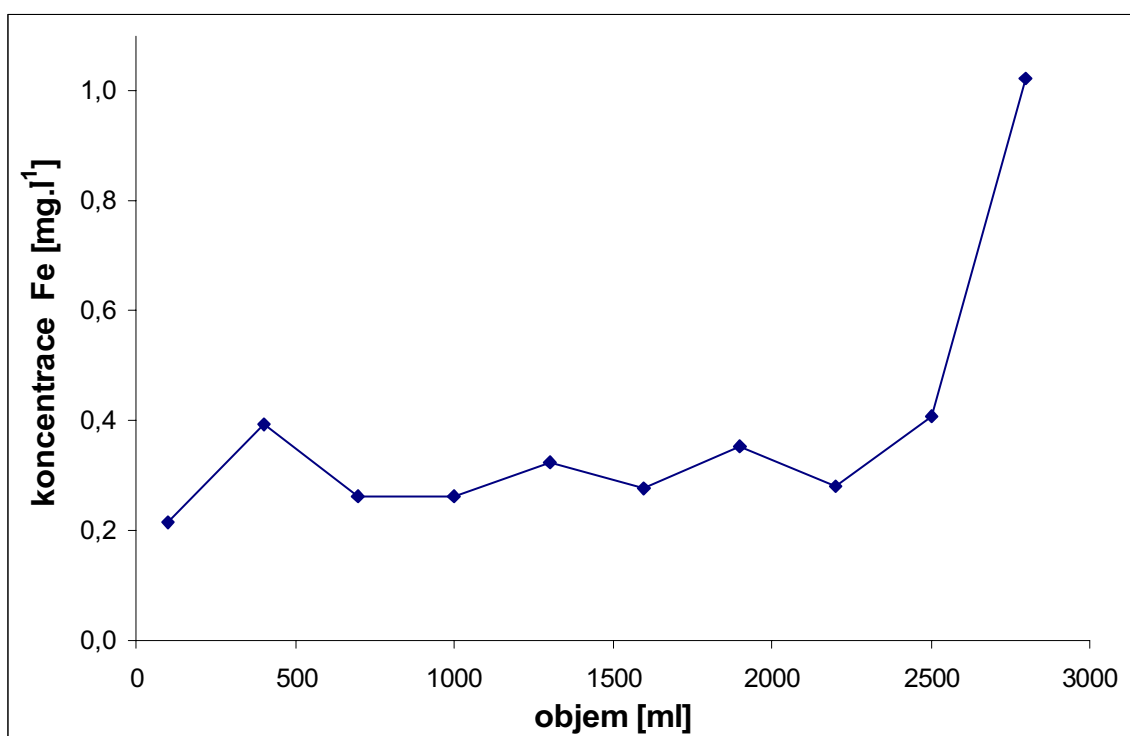
Graf 5.: Kalibrační závislost s pásy spolehlivosti pro stanovení CHSK_{Mn}



Graf 6.: Detekční limit metody a mez stanovitelnosti pro stanovení CHSK_{Mn}

4.2 Koagulační testy

U centrifugačního testu dle Dolejše bylo k separaci upravené vody od vloček suspenze použito odstředění u zbývajících dvou testů pak filtrace vrstvou pískového filtračního materiálu (průtok vody filtrem byl shora dolů). Průměr filtru byl 3,9 cm. Velikost filtrační vrstvy byla 13,5 cm. Po celou dobu pokusů byl průtok filtrem nastaven na $5,2 \text{ ml.s}^{-1}$, což odpovídá hydraulickému zatížení $3,9 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Za těchto podmínek bylo možno filtrem přefiltrovat 2,5 litru vody (viz níže uvedená průniková křivka). Pro odběr vzorků vody v rámci jednoho testu postačoval objem 1,8 litru. Filtrační náplň byla pro každý test čerstvě regenerována.

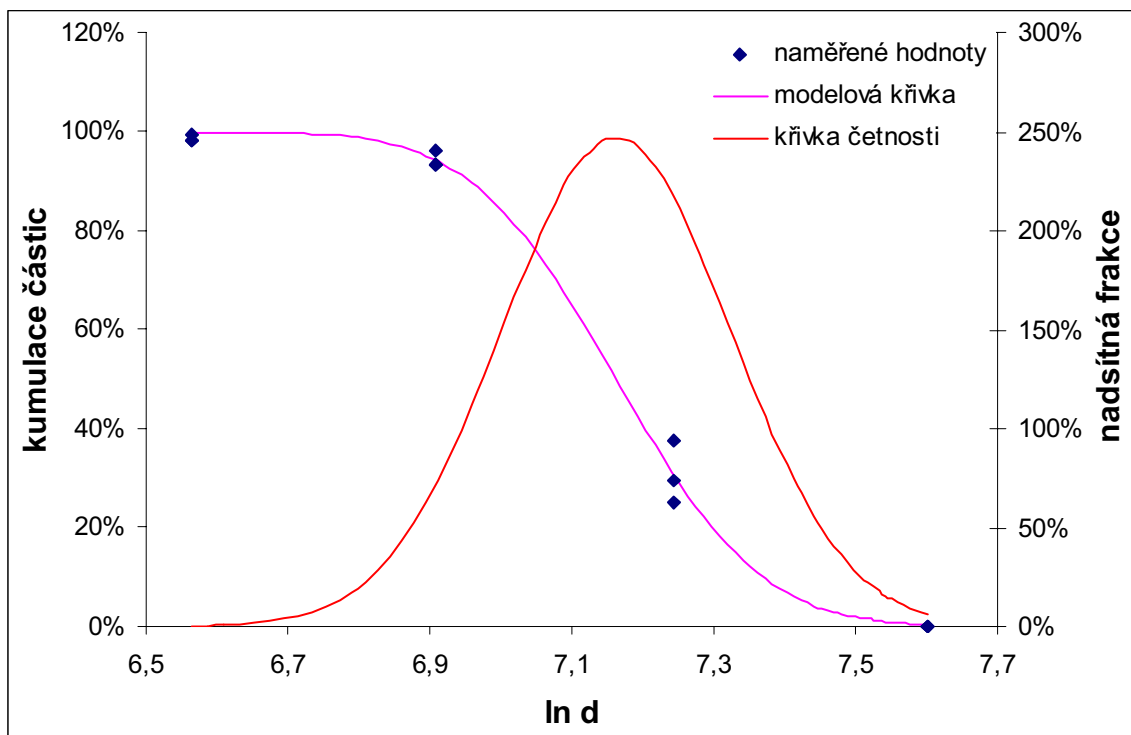


Graf 7.: Průniková křivka filtrační náplně

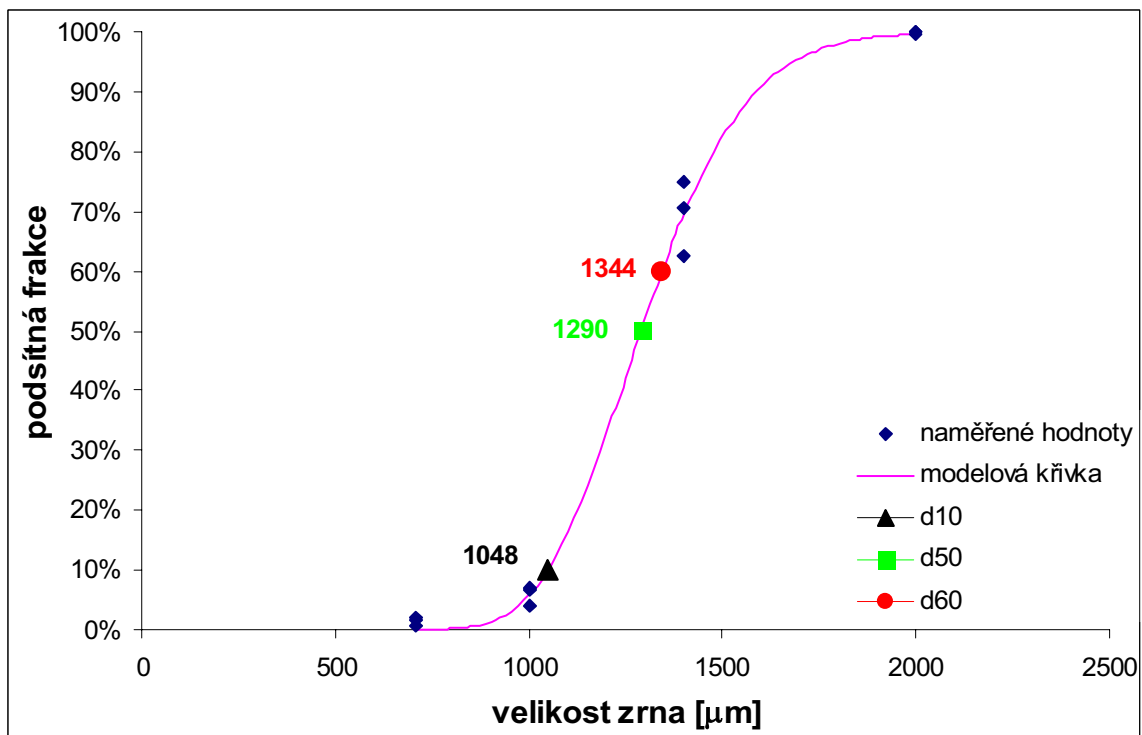
Jako náplně filtru bylo použito křemičitého písku odpovídajícího svými parametry (viz výsledky granulometrické analýzy) vodárenskému písku FP 2 (podle ČSN 72 1209 [39]).

Tab. 6.: Výsledky granulometrické analýzy filtračního písku

střední průměr zrn d_{50}	1290 μm
hydraulicky účinné zrno d_{10}	1048 μm
střední zrnitost d_{60}	1344 μm
koeficient stejnozrnatosti k	1,28
mezerovitost	45%
pod 1000 μm	6%
nad 1600 μm	10%
pod 1050 μm	10%



Graf 8.: Charakteristika filtračního písku



Graf 9.: Závislost podsítné frakce na velikosti zrna

4.3 Vliv teploty na průběh koagulačních procesů

Vliv teploty na průběh koagulačních procesů byl sledován u třech typů laboratorních koagulačních testů. Pro posuzování vlivu teploty byly zvoleny čtyři teplotní úrovně: 24,5°C, 15°C, 10°C a 5,5°C. Každá teplotní úroveň byla proměřena třikrát. K chlazení vody docházelo ve speciálním zařízení vyrobeném pro potřeby tohoto měření (viz. Příloha 7. a Příloha 8.).

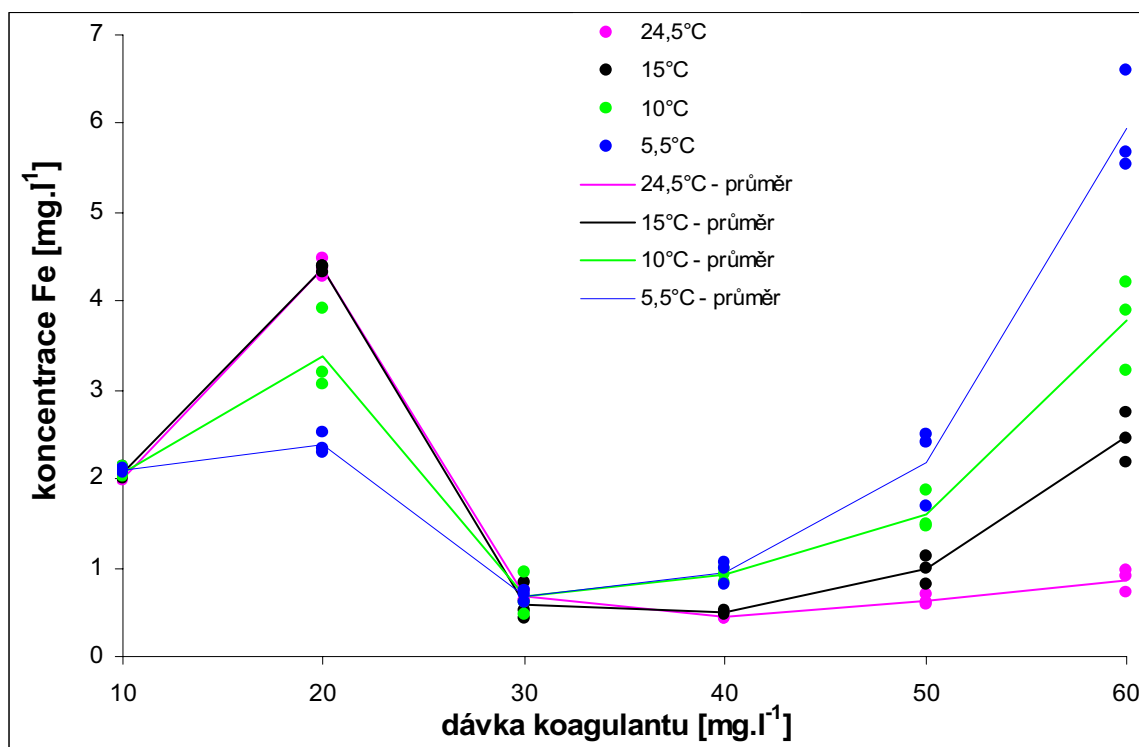
4.3.1 Klasický sklenicový test

Tento test byl provozován za následujících podmínek:

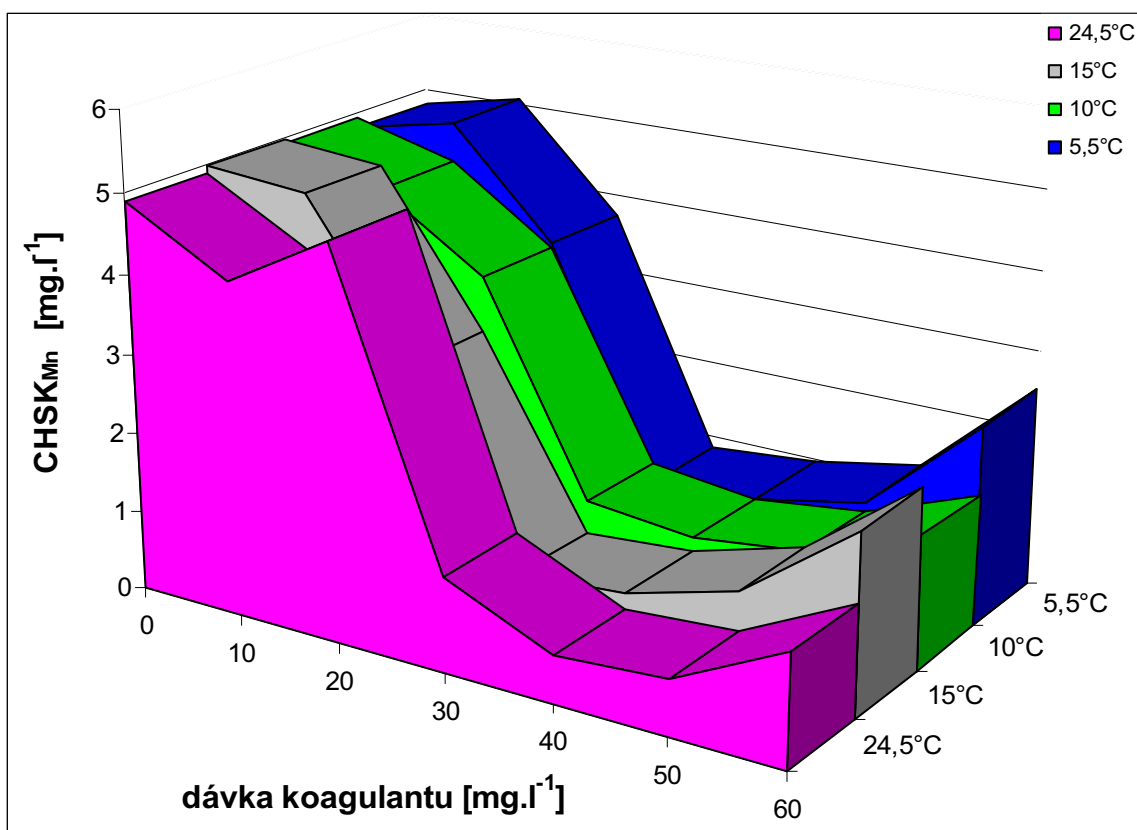
- doba rychlého míchání - 20 s při 240 ot.min⁻¹;
- doba pomalého míchání - 15 minut při 25 ot.min⁻¹;
- fáze sedimentace - 15 minut.

V následujících grafech je uvedena závislost zbytkové koncentrace Fe a CHSK_{Mn} na teplotě. Dále je také pro jednotlivé teploty stanovena optimální dávka a účinnost úpravy.

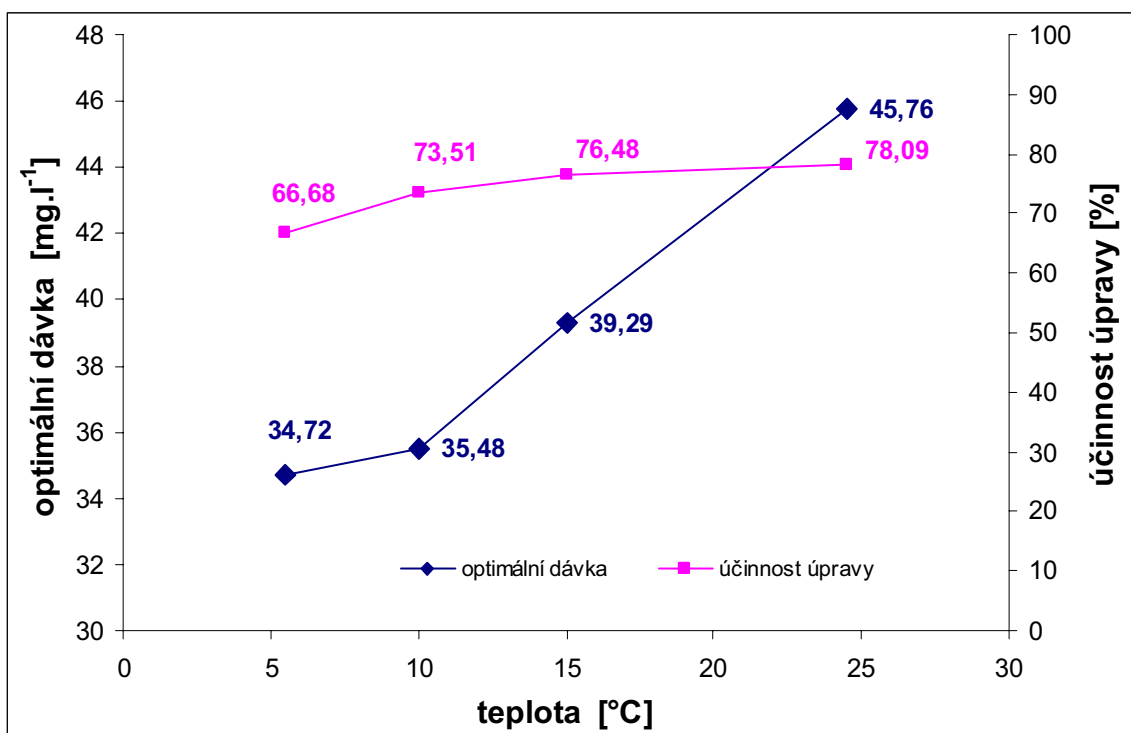
Grafy změny absorpance při 254 nm a 387 nm jsou uvedeny v příloze (viz. Příloha 1. a Příloha 2.).



Graf 10.: Vliv teploty na zbytkovou koncentraci Fe – sklenicový test



Graf 11.: Závislost $CHSK_{Mn}$ na teplotě – klasický sklenicový test



Graf 12.: Porovnání optimálních dávek a účinnosti vypočtených na základě A_{254} – klasický sklenicový test

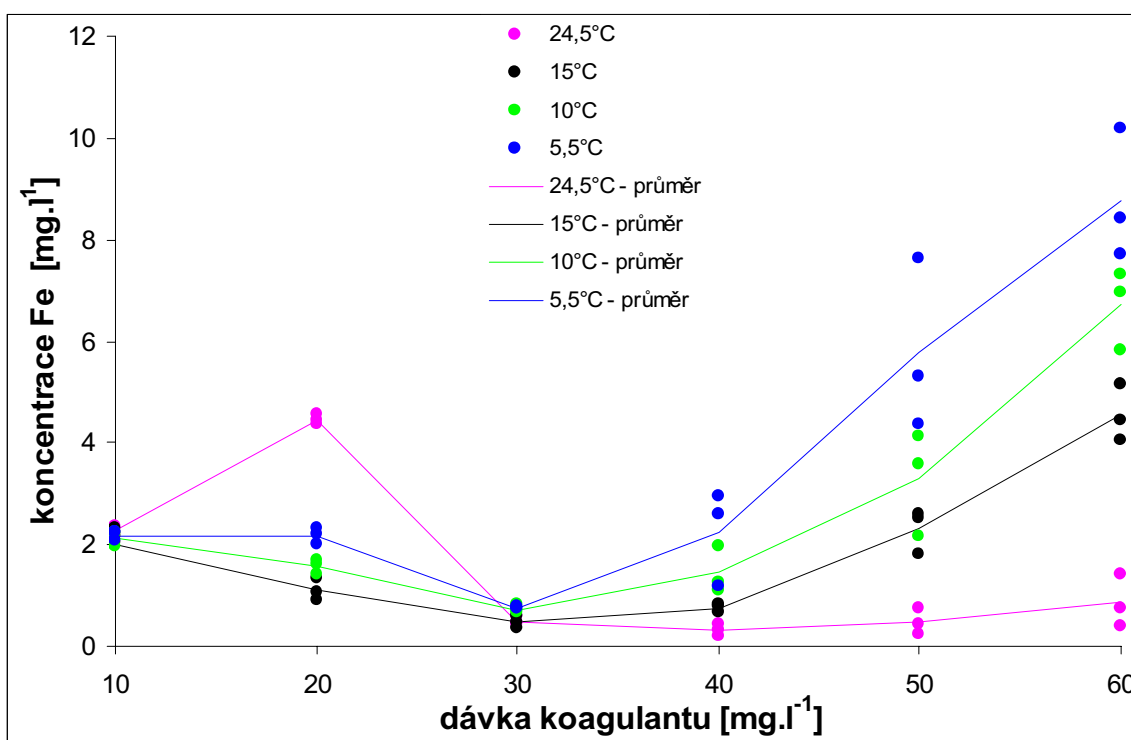
4.3.2 Modifikovaný sklenicový test

Tento test byl provozován za následujících podmínek:

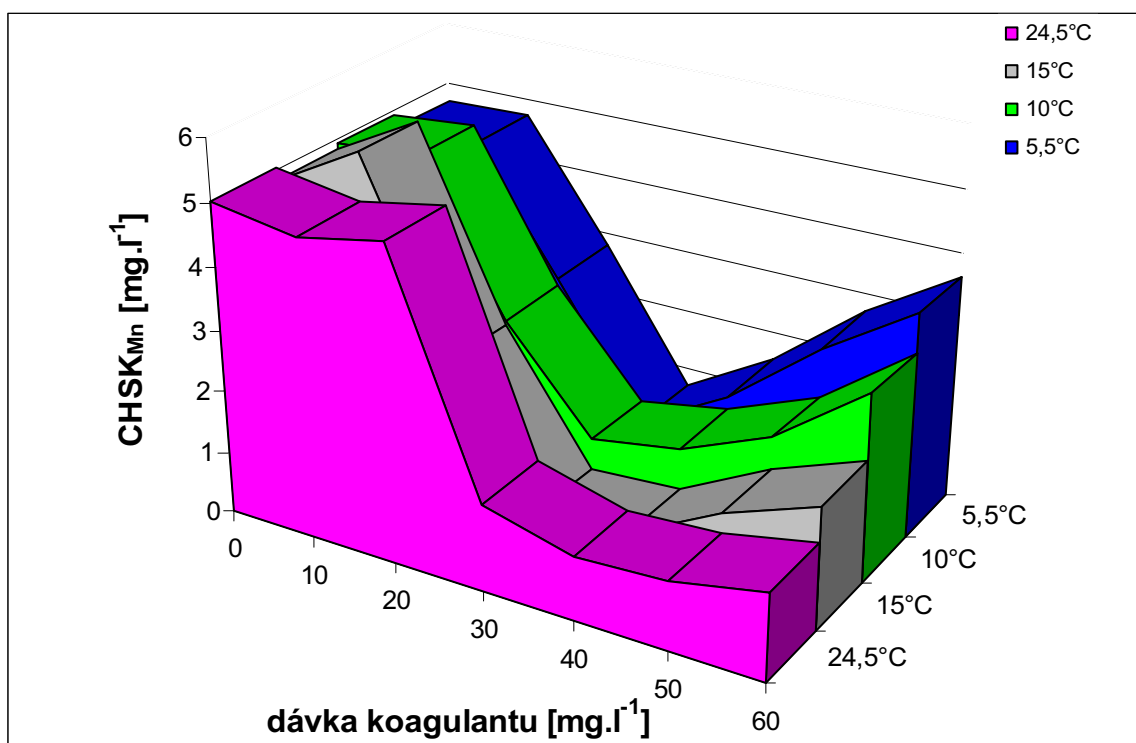
- doba rychlého míchání - 20 s při 400 ot.min⁻¹;
- doba pomalého míchání - 15 minut při 45 ot.min⁻¹;
- fáze sedimentace - 15 minut.

V následujících grafech je uvedena závislost zbytkové koncentrace Fe a CHSK_{Mn} na teplotě. Dále je také pro jednotlivé teploty stanovena optimální dávka a účinnost úpravy.

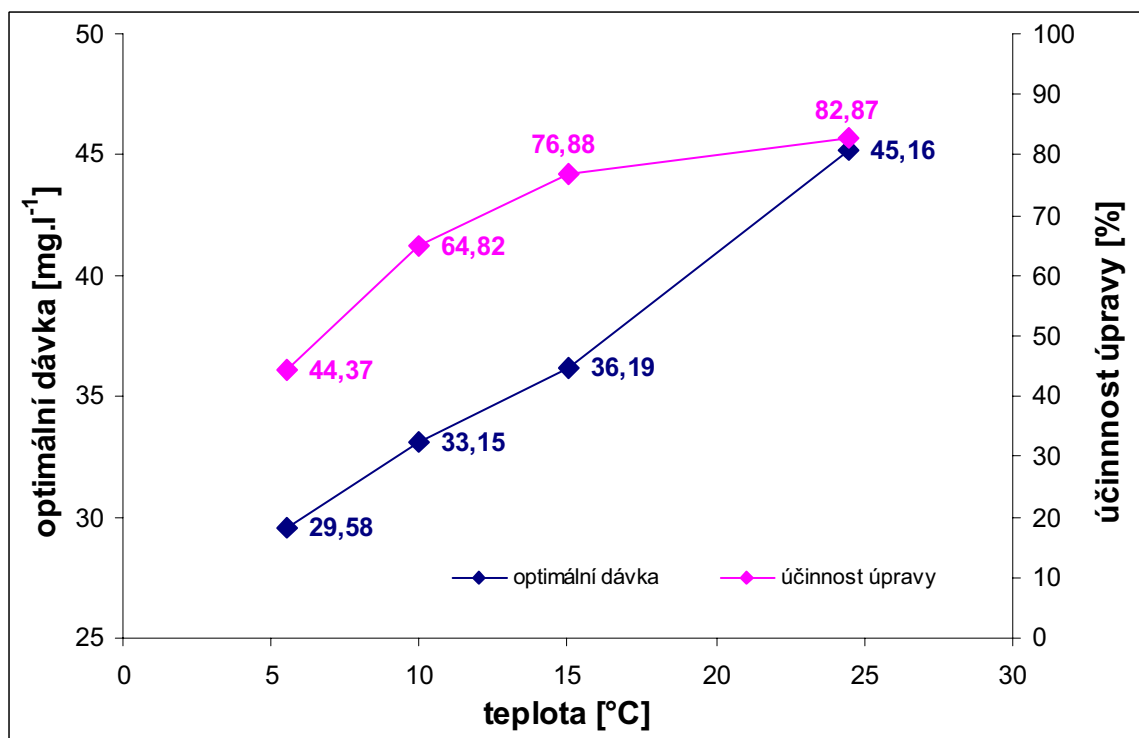
Grafy změny absorbance při 254 nm a 387 nm jsou uvedeny v příloze (viz. Příloha 3. a Příloha 4.).



Graf 13.: Vliv teploty na zbytkovou koncentraci Fe – modifikovaný sklenicový test



Graf 14.: Závislost $CHSK_{Mn}$ na teplotě – modifikovaný sklenicový test



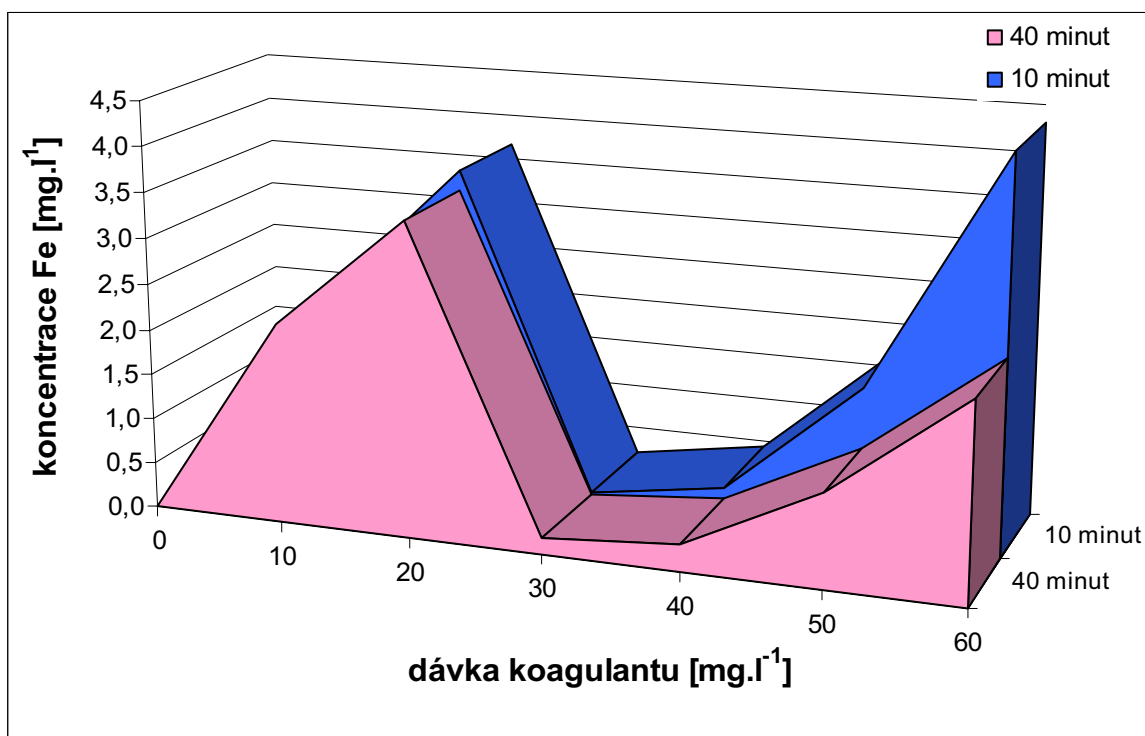
Graf 15.: Porovnání optimálních dávek a účinnosti vypočtených na základě A_{254} – modifikovaný sklenicový test

4.3.3 Centrifugační test

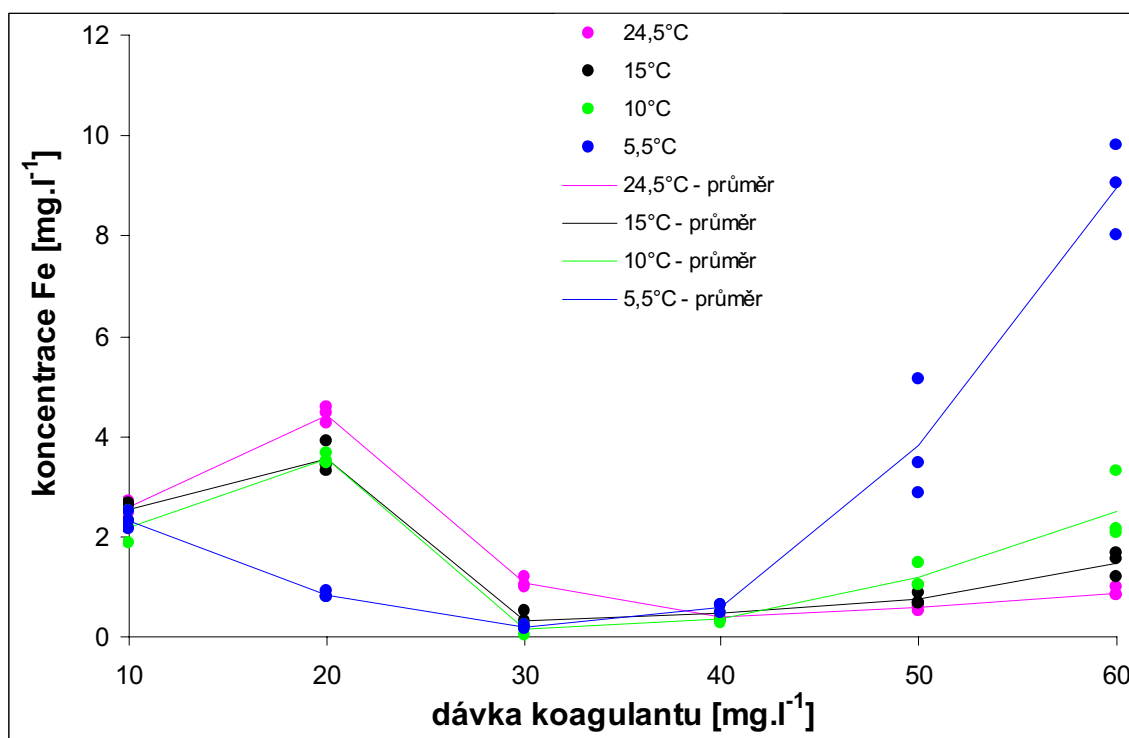
Centrifugační test byl provozován při 4500 ot.min^{-1} vždy po 10-ti a 40-ti minutové agregační fázi. V grafech jsou uvedeny hodnoty po 40-ti minutách, neboť delší agregační fáze znamenala lepší účinnost úpravy modelové vody.

V následujících grafech je uvedena závislost zbytkové koncentrace Fe na teplotě a také porovnání účinnosti agregace po 10 a 40 minutách. Dále je také pro jednotlivé teploty stanovena optimální dávka a účinnost úpravy.

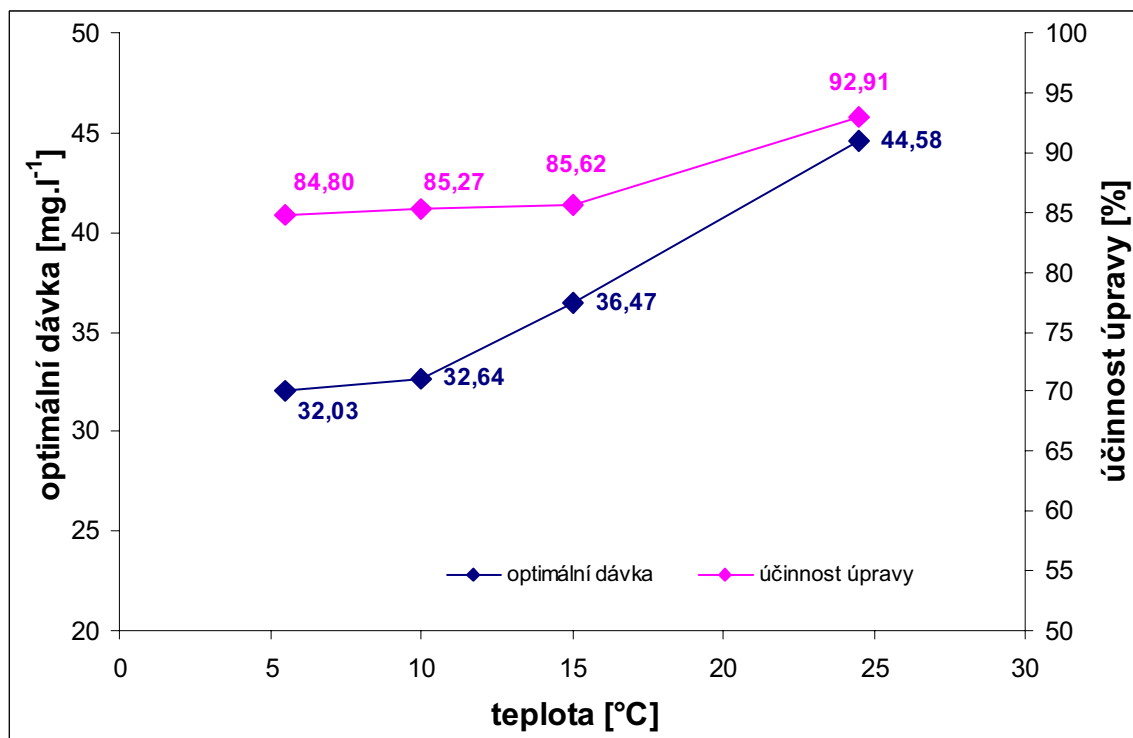
Grafy změny absorpance při 254 nm a 387 nm jsou uvedeny v příloze (viz. Příloha 5. a Příloha 6.).



Graf 16.: Porovnání účinnosti úpravy po agregaci 10 a 40 minut při teplotě 10°C



Graf 17.: Vliv teploty na zbytkovou koncentraci Fe – centrifugační test

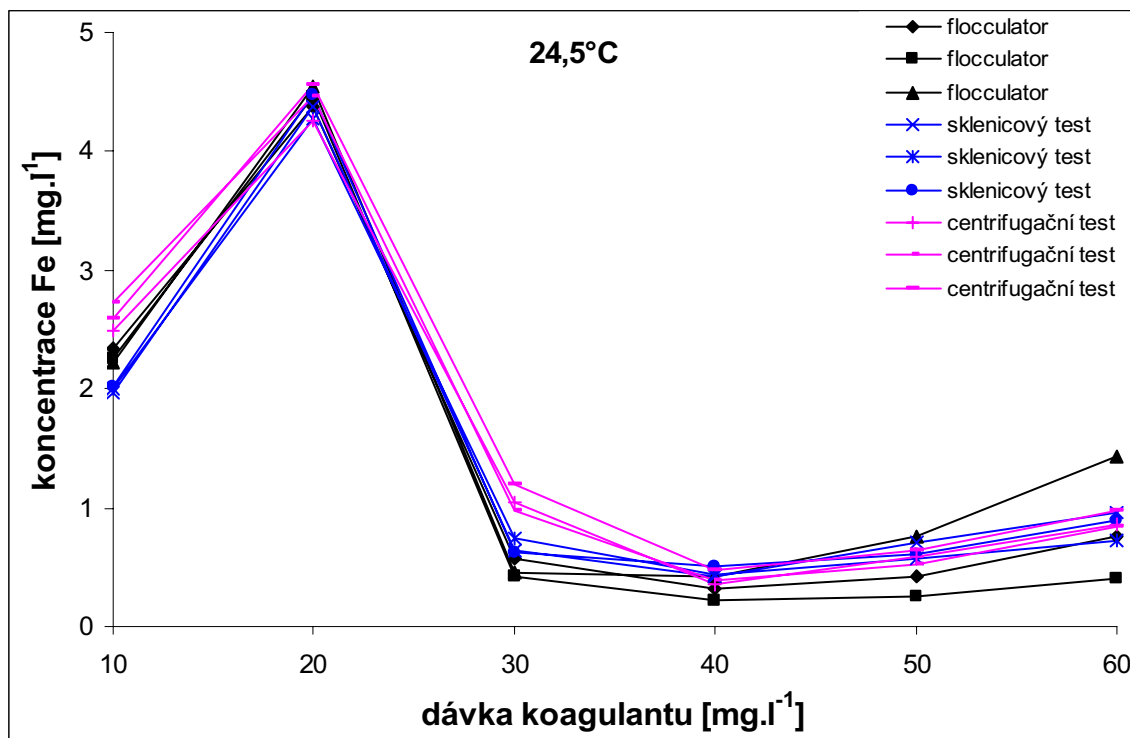


Graf 18.: Porovnání optimálních dávek a účinnosti vypočtených na základě A_{254} – centrifugační test

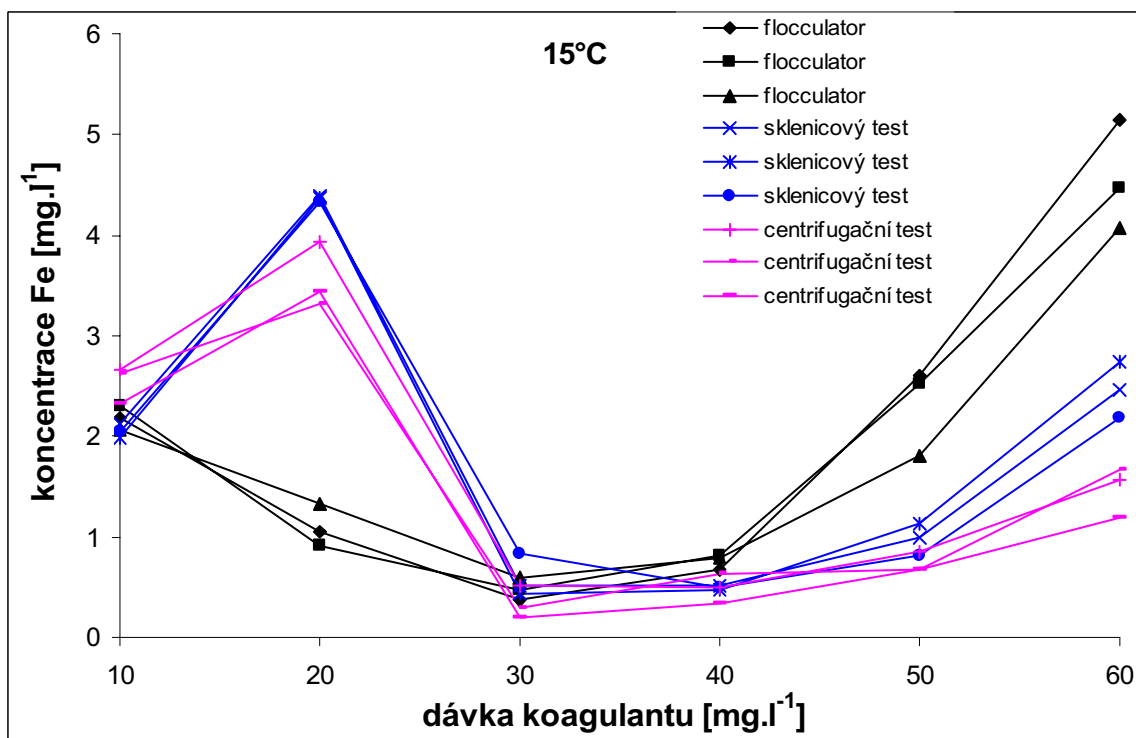
Při posuzování vlivu teploty na průběh úpravy lze konstatovat, že klesající teplota má negativní vliv na účinnost úpravy modelové vody. Při nižší teplotě dochází k poklesu optimální dávky koagulantu a zároveň ke snížení účinnosti úpravy (shodně u všech tří testů) vlivem zpomalení probíhajících reakcí a vznikem menších, hůře separovatelných vloček.

4.3.4 Porovnání jednotlivých testů

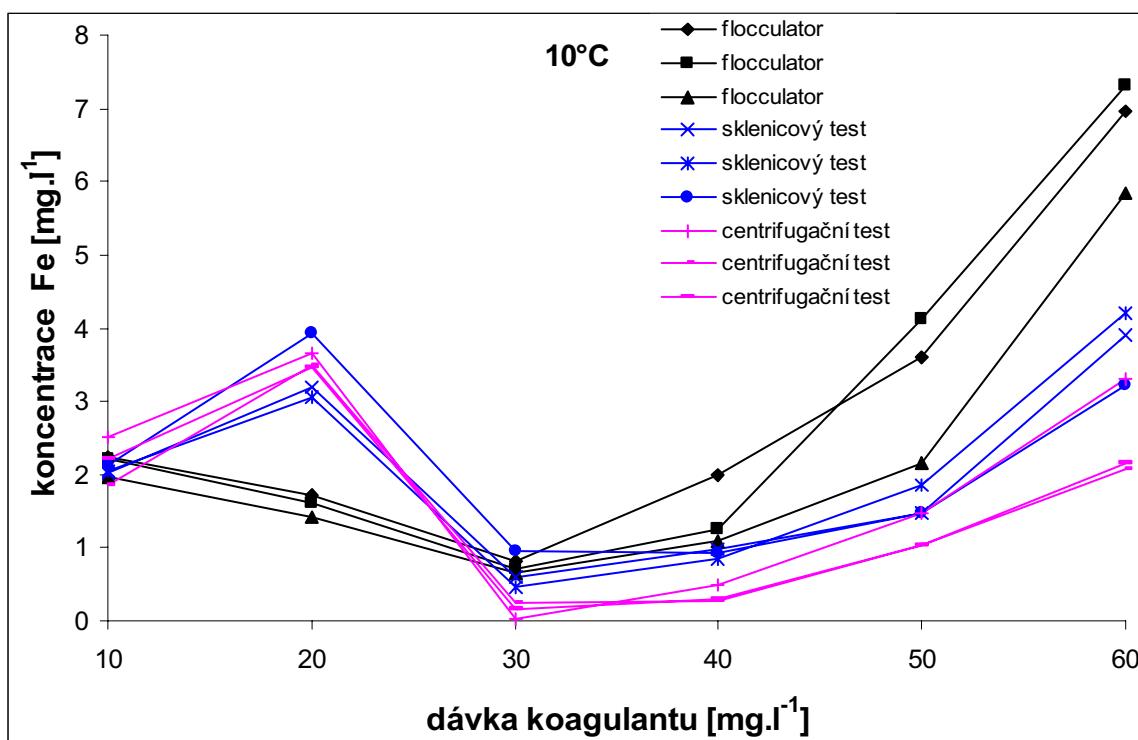
Pod pojmem flocculator se rozumí koagulační test modifikovaný pro práci s testovacím zařízením Flocculator 2000, pod pojmem sklenicový test – klasický sklenicový test podle TNV 75 5931 [40] na míchací koloně MK 6.



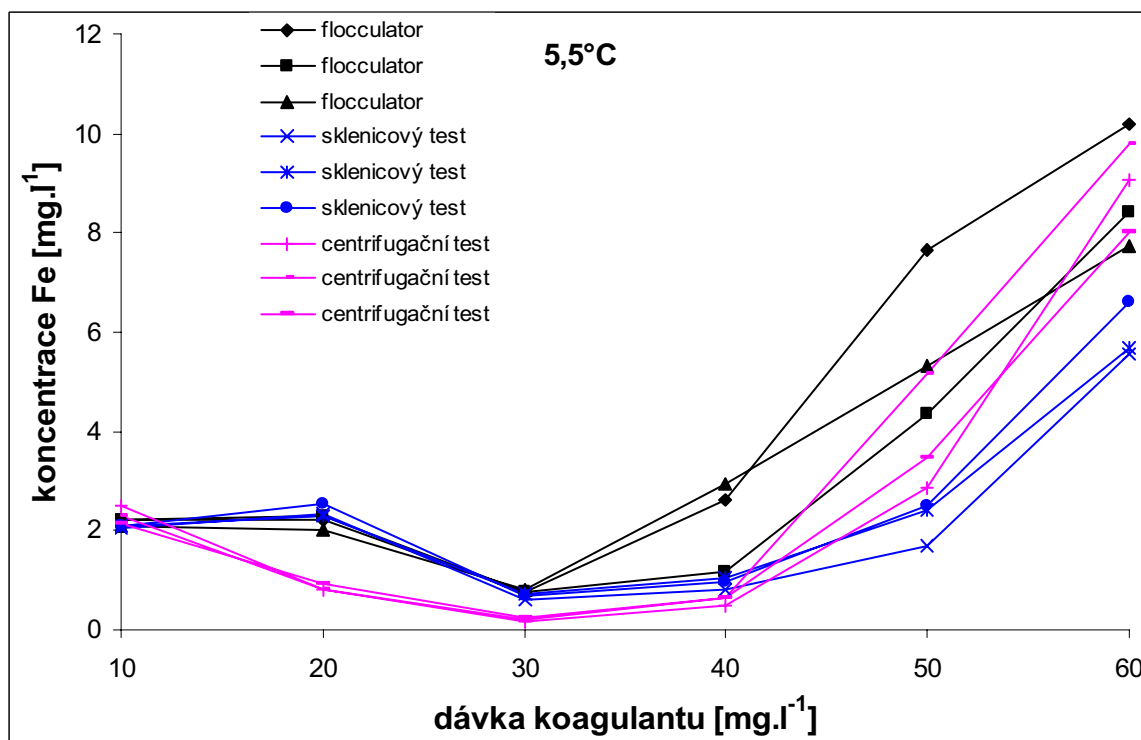
Graf 19.: Porovnání jednotlivých testů na základě zbytkové koncentrace Fe pro 24,5°C



Graf 20.: Porovnání jednotlivých testů na základě zbytkové koncentrace Fe pro 15°C



Graf 21.: Porovnání jednotlivých testů na základě zbytkové koncentrace Fe pro 10°C



Graf 22.: Porovnání jednotlivých testů na základě zbytkové koncentrace Fe pro 5,5°C

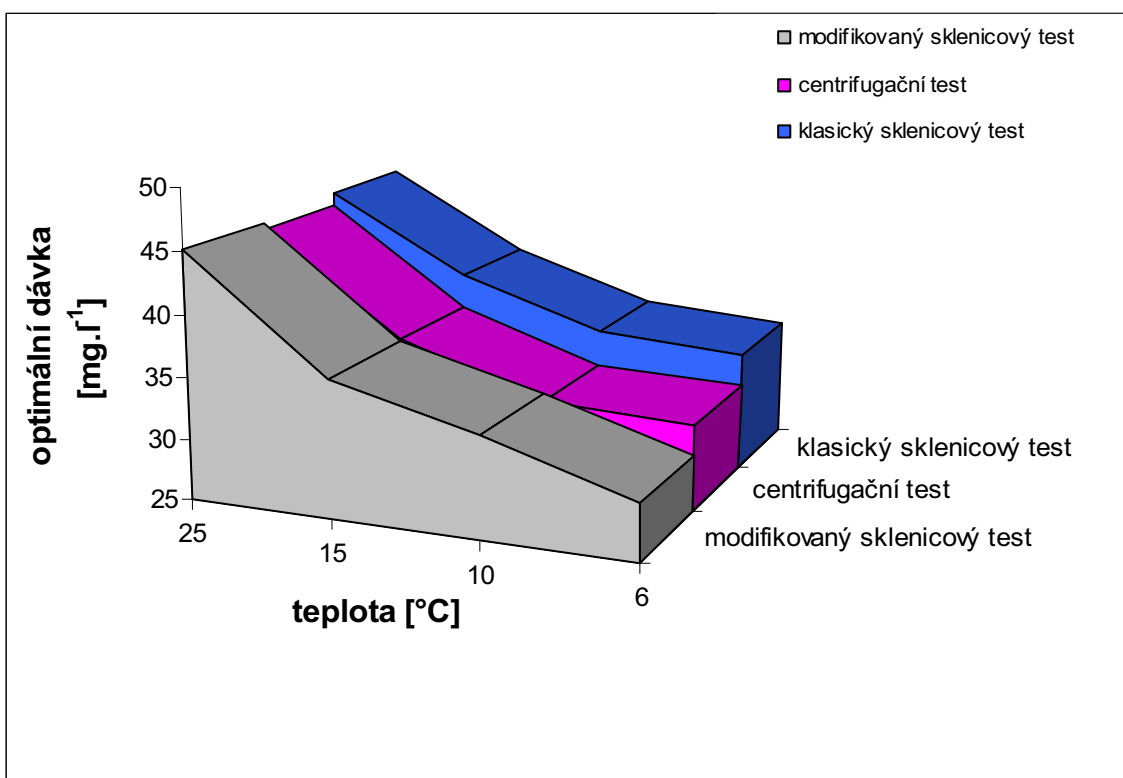
Ze získaných výsledků byly porovnány jednotlivé testy z hlediska optimální dávky a účinnosti úpravy vody při této optimální dávce. Účinnost je vyjádřena v % vzhledem k absorbanci modelové vody. Účinnost byla vypočtena na základě A_{254} .

Tab. 7.: Porovnání optimální dávky na základě A_{254} pro různé teploty

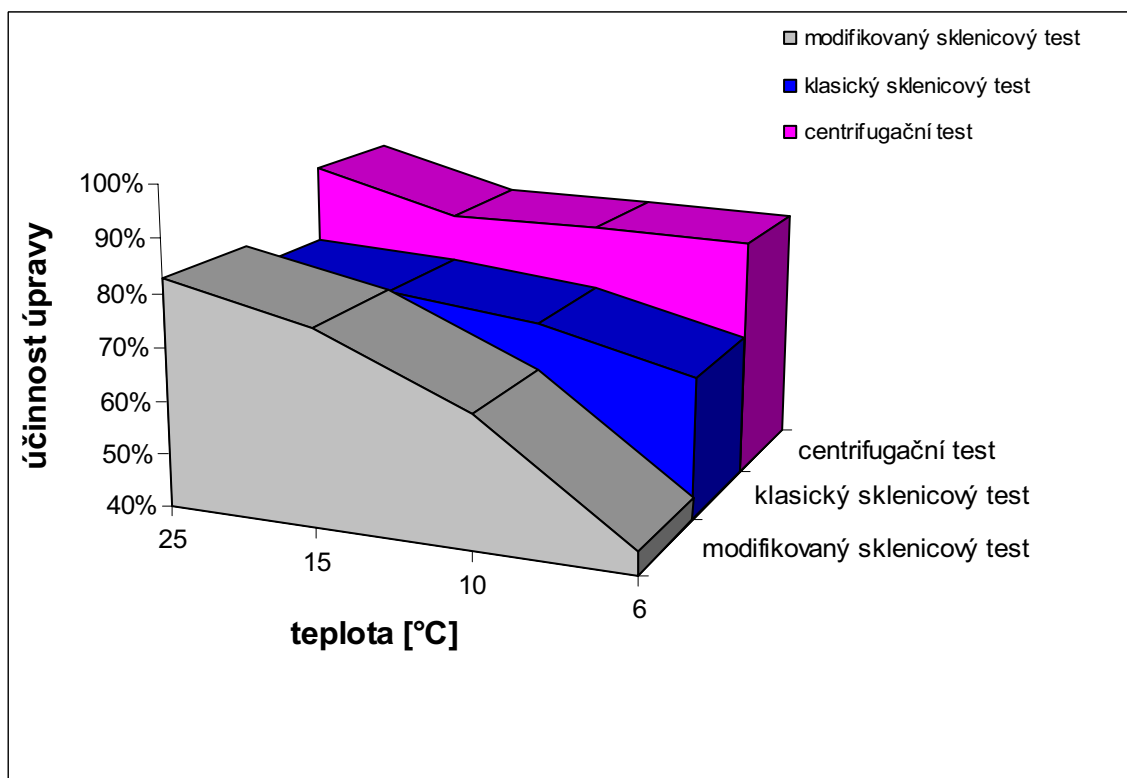
teplota [°C]	optimální dávka [mg.l ⁻¹] při 254 nm		
	klasický sklenicový test	modifikovaný sklenicový test	centrifugační test
24,5	45,8	45,2	44,6
15	39,3	36,2	36,5
10	35,5	33,2	32,6
5,5	34,7	29,6	32,0

Tab. 8.: Porovnání účinnosti úpravy na základě A_{254} pro různé teploty

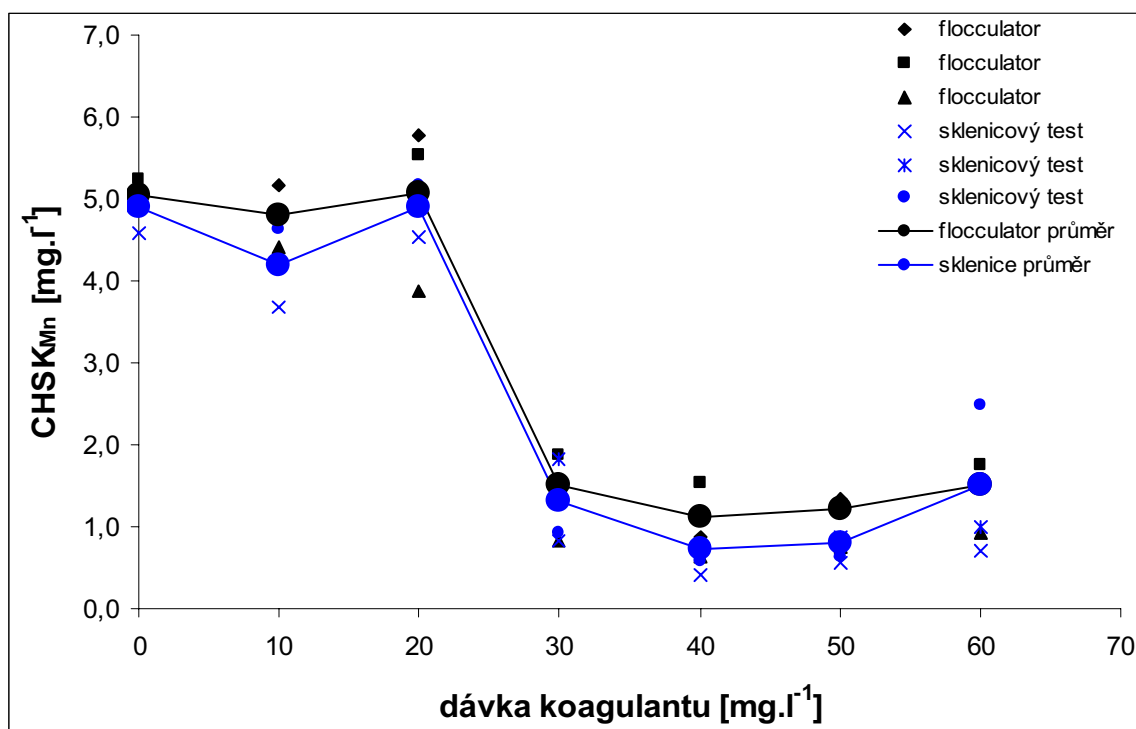
teplota [°C]	účinnost úpravy při 254 nm		
	klasický sklenicový test	modifikovaný sklenicový test	centrifugační test
24,5	78,09 %	82,87 %	92,91 %
15	76,48 %	76,88 %	85,62 %
10	73,51 %	64,82 %	85,27 %
5,5	66,68 %	44,37 %	84,80 %



Graf 23.: Porovnání vlivu teploty na velikost optimální dávky koagulantu (na základě A_{254})



Graf 24.: Porovnání vlivu teploty na účinnost úpravy vody (vypočtené na základě A_{254}) při optimální dávce koagulantu



Graf 25.: Porovnání $CHSK_{Mn}$ při teplotě 24,5°C

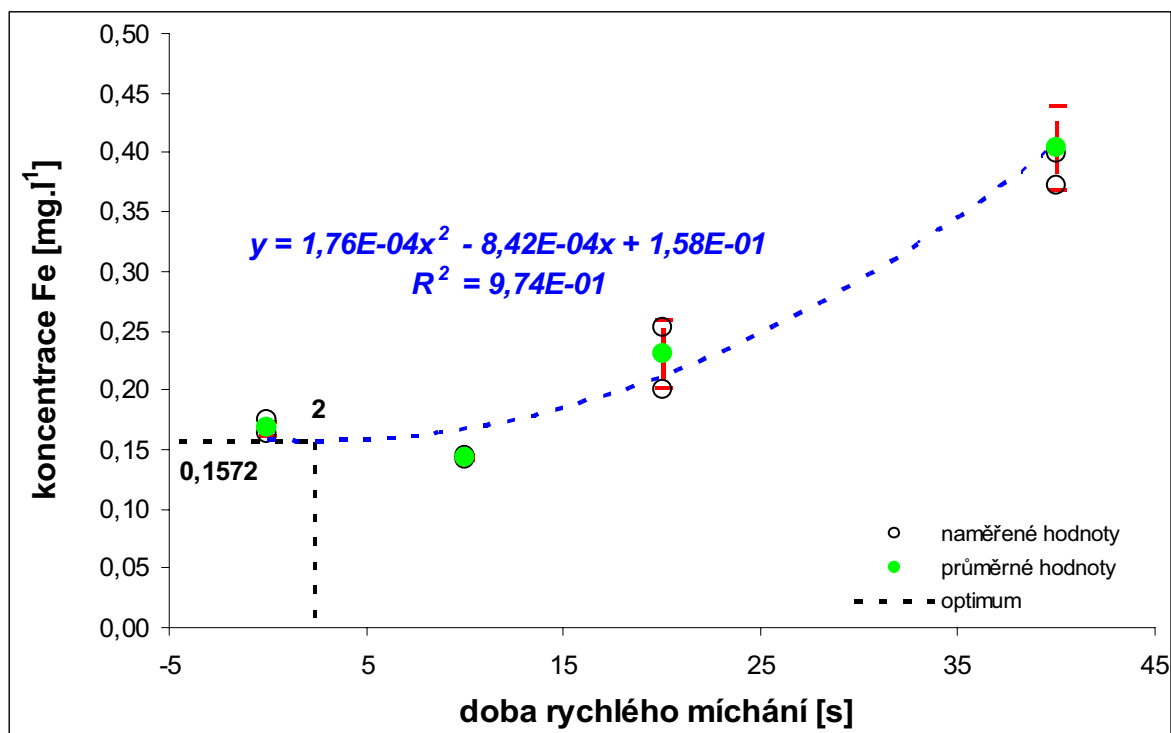
Z porovnání jednotlivých testů vyplývá, že nejlepších výsledků z hlediska účinnosti úpravy bylo dosaženo u centrifugačního testu. Zde bylo dosahováno vysoké účinnosti úpravy i u vody nechlazenější. Vysvětlení zřejmě spočívá ve vysoké separační účinnosti odstředování za daných podmínek.

4.4 Vliv doby rychlého míchání při různých teplotách

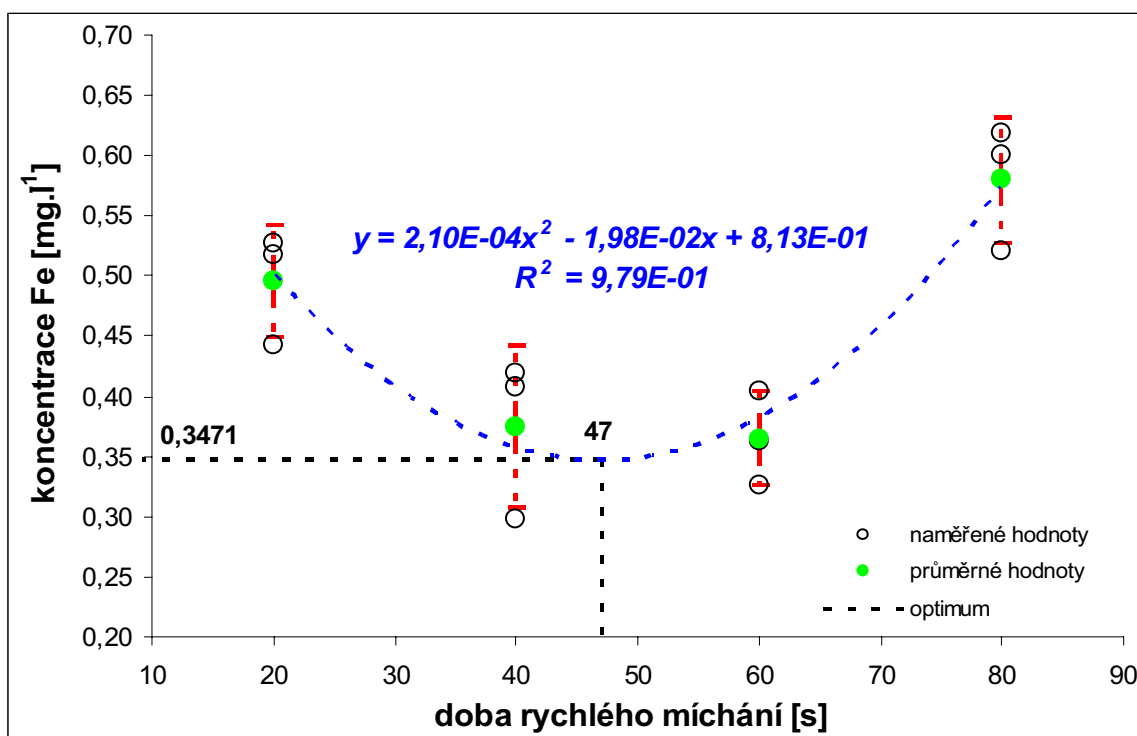
Během této série koagulačních testů byla měněna doba, po kterou probíhalo rychlé míchání (perikinetická fáze koagulace). Pokus byl uskutečněn s modelovou vodou o laboratorní teplotě a teplotě 10°C (každý pokus byl opakován třikrát) a dávkou železitého koagulantu 30 mg.l⁻¹. Ortokinetická fáze koagulace byla u všech testů této série shodná:

- 15 minut;
- 45 ot.min⁻¹.

Ze získaných výsledků modifikovaného sklenicového testu za použití Flocculatoru 2000 byly sestaveny grafy a pro každou teplotu byla stanovena hodnota optimální doby rychlého míchání.



Graf 26.: Stanovení optimální doby rychlého míchání při laboratorní teplotě



Graf 27.: Stanovení optimální doby rychlého míchání při 10°C

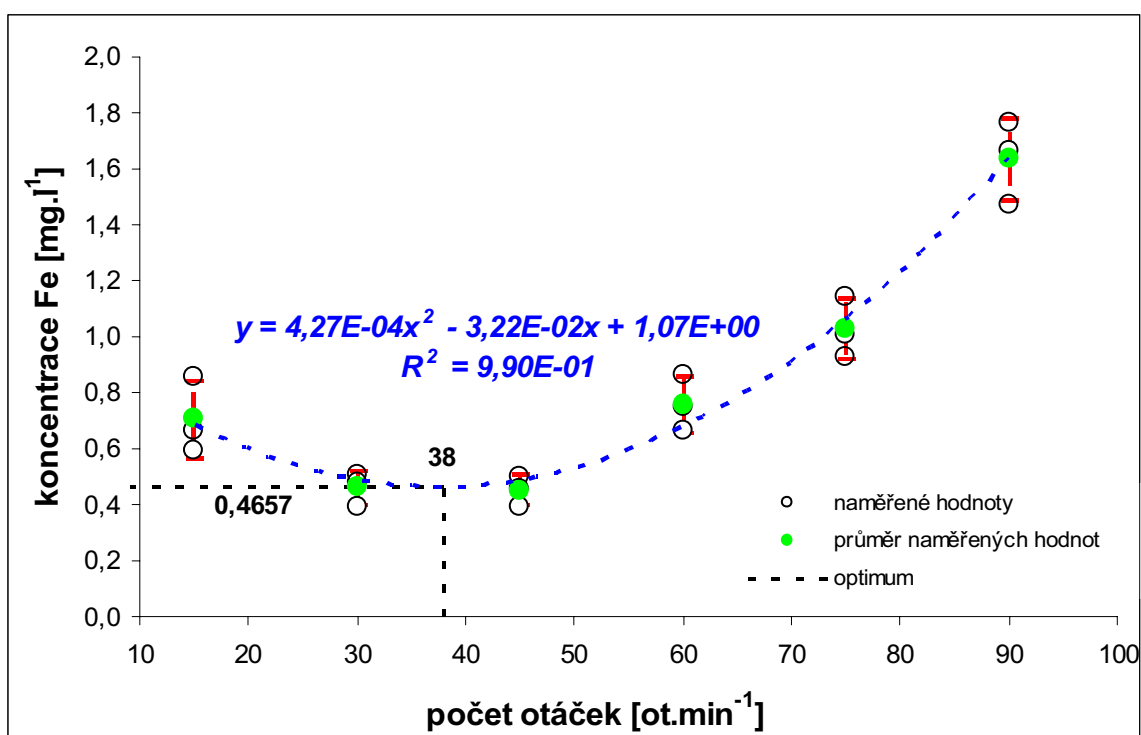
Z grafů je zřejmé, že je potřeba rozdílně dlouhá doba pro perikinetickou fázi koagulace u vody o různých teplotách. Zatímco vodě teplejší postačuje doba rychlého míchání jen 2s., u vody chladnější se optimální doba posouvá k 47 s. Tento posun je patrně způsoben tím, že v chladnější vodě dochází k pomalejší agregaci částic – vznikají částice menší, které hůře sedimentují. Teplota vody také ovlivňuje účinnost úpravy. U teplejší vody byla dosažena účinnost odstranění 83,2 %, kdežto u vody chladnější účinnost podstatně nižší – 67,9 %.

4.5 Vliv intenzity pomalého míchání při různých teplotách

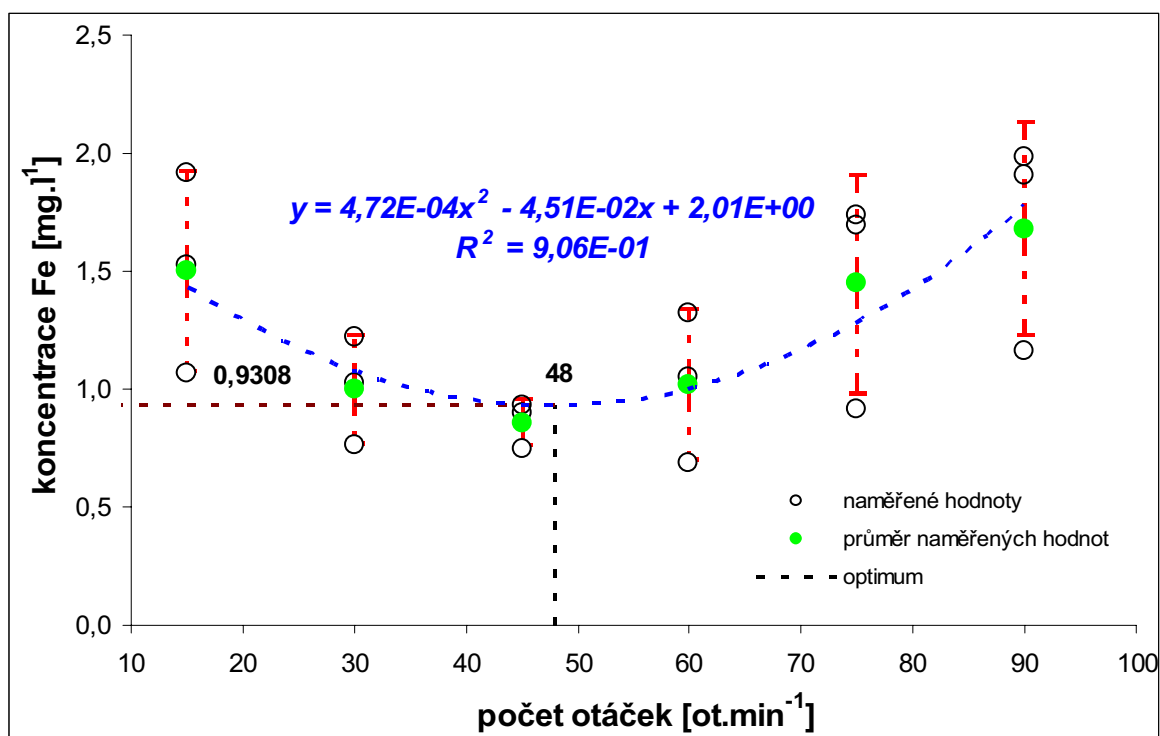
Během této série koagulačních testů byla proměnnou rychlost otáček při fázi pomalého míchání. Rychlé míchání probíhalo u všech testů této série stejně:

- 20 sekund;
- 400 ot.min⁻¹.

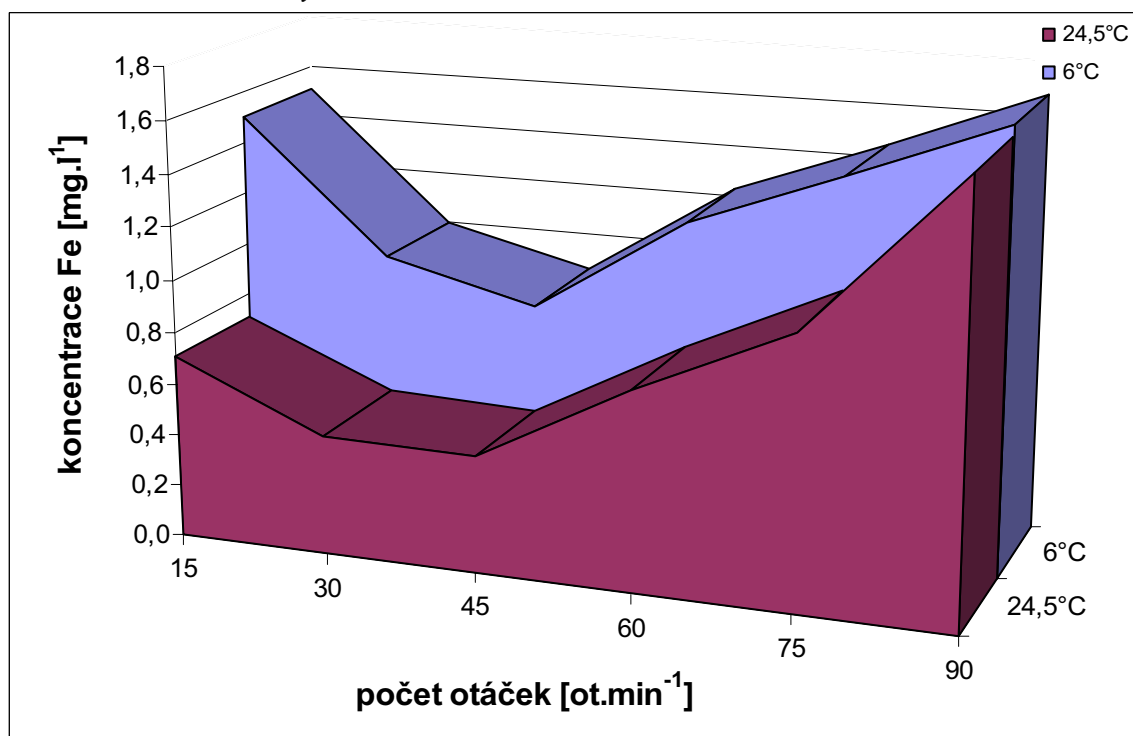
Doba pomalého míchání byla u všech testů této série udržována po dobu 15 minut. Dávka železitého koagulantu byla 40 mg.l⁻¹. Test byl prováděn jako modifikovaný sklenicový test za použití Flocculatoru 2000 při dvou teplotách modelové vody: teplotě laboratorní a 6°C. Každý z testů byl uskutečněn třikrát a pro každou teplotu byla stanovena optimální intenzita otáček v perikinetické fázi koagulace.



Graf 28.: Stanovení optimálního počtu otáček v perikinetické fázi koagulace při laboratorní teplotě a době rychlého míchání 20 s.



Graf 29.: Stanovení optimálního počtu otáček v perikinetické fázi koagulace při teplotě 6°C a době rychlého míchání 20 s.



Graf 30.: Porovnání vlivu otáček na účinnost úpravy při různé teplotě

U vody teplejší byl stanoven optimální počet otáček 38 ot.min⁻¹, kdežto u vody chladnější došlo k posunu na 48 ot.min⁻¹. Opět se zde projevila potřeba dodat chladnější vodě větší množství energie pro vznik dobře separovatelných vloček. Ovšem i přesto je účinnost v optimu nižší než u vody teplejší – pro vodu teplou je účinnost úpravy 83,0 %, pro vodu chladnější 61,5 %. To lze vysvětlit opět vznikem menších, hůře separovatelných částic.

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo srovnání různých modifikací koagulačních testů při čiření modelové vody se zvýšeným obsahem huminových látek. Ke srovnání byly vybrány tři typy koagulačních testů: klasický sklenicový test (dle TNV 75 5931 [40]), sklenicový test modifikovaný pro práci s testovacím zařízením Flocculator 2000 a centrifugační test dle Dolejše. Jako koagulant byl používán 5% roztok síranu železitého v odstupňovaných dávkách (obvykle 10; 20; 30; 40; 50 a 60 mg.l⁻¹). Během experimentální části diplomové práce se podařilo získat poměrně značné množství dat z koagulačních testů za různých podmínek. Pozornost byla zaměřena zejména na porovnání účinnosti jednotlivých technologických testů při různých teplotách. Dále byl sledován vliv intenzity míchání v ortokinetické fázi procesu a také vliv doby rychlého míchání během perikinetické fáze koagulačního procesu.

Vliv teploty na průběh a účinnost koagulace byl studován u všech tří typů koagulačních testů. Z naměřených dat a grafických závislostí je patrné, že se účinnost úpravy zhoršovala s klesající teplotou. U vody teplejší byly zaznamenány pro optimum nižší hodnoty absorbancí, než za stejných podmínek u vody chladnější. Vlivem změny teploty také docházelo k posunu optimální dávky koagulantu - klesala spolu s klesající teplotou. Nejlepší účinnosti bylo dosaženo u centrifugačního testu – vlivem vysoké účinnosti separace suspenze odstředěním.

Vliv doby rychlého míchání byl studován pro 24,5 a 10°C. Ze získaných výsledků jsou patrné značné rozdíly - při 24,5°C byla optimální doba rychlého míchání pouze 2 s., při teplotě 10°C se posunula až na 47 s. Voda chladnější tedy potřebuje větší vnos energie k tomu, aby se dosáhlo v optimu vyšší účinnosti. Přesto nebylo u vody chladnější při delší době rychlého míchání dosaženo stejné účinnosti úpravy modelové vody jako u vody teplejší.

Vliv počtu otáček při pomalém míchání byl sledován rovněž pomocí modifikovaného sklenicového testu, za použití Flocculatoru 2000. Test byl proveden při dvou různých teplotách. Při laboratorní teplotě byl optimální počet otáček 38 ot.min⁻¹, při teplotě 6°C byla za stejných podmínek nalezena hodnota optimálního počtu otáček rovna 48 ot.min⁻¹. I zde platí, že ani při zvýšeném počtu otáček v pomalé fázi koagulace u studené vody nebylo dosaženo stejné kvality upravené vody v optimu jako u teploty vyšší.

Okolnost, že se při optimální dávce koagulantu nepodařilo u studené vody dosáhnout stejné účinnosti úpravy jako u vody teplejší ani zvýšením počtu otáček v ortokinetické fázi, ani prodloužením perikinetické fáze naznačuje, že i v provozních podmínkách by se mohly za obdobných okolností vyskytnout potíže při plnění požadavků na jakost upravené vody, jež by si mohly vyžádat například zvýšení účinnosti separačního procesu nebo doplnění technologie úpravy vody o použití pomocných flokulantů.

Na základě výše zmíněných poznatků lze konstatovat, že pro podrobnější studium procesu koagulace, při čiření modelové povrchové vody se zvýšeným obsahem huminových látek, je ze srovnávaných modifikací koagulačního testu nejvhodnější uspořádání s využitím testovacího zařízení Flocculator 2000. Je-li potřebné získat informaci o účinnosti celého procesu úpravy vody, je vhodné použití klasického uspořádání koagulačního testu. Pro prosté určení optimální dávky koagulantu, se jeví jako technicky nejjednodušší použití centrifugačního testu dle Dolejše. Za konkrétních podmínek tedy lze zvolit takovou modifikaci koagulačního testu, která nejlépe vyhovuje z hlediska konkrétních záměrů, technologických podmínek a technických možností.

6 SEZNAM LITERATURY

- [1]. STRNADOVÁ, N., JANDA, V.: *Technologie vody I.* 2. přeprac. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze : Vydavatelství VŠCHT, 1999. 226 s. ISBN 80-7080-348-7.
- [2]. PITTER, P.: *Hydrochemie.* 3. přeprac. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze : Vydavatelství VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
- [3]. ŽÁČEK, L.: *Technologie úpravy vody.* Brno : [s.n.], 1995. 114 s.
- [4]. MALÝ, J., MALÁ, J.: *Chemie a technologie vody.* 1. vyd. Brno : NOEL 2000 s.r.o., 1996. 200 s. ISBN 80-86020-13-4.
- [5]. DOLEJŠ, P.: *Příručka pro čištění a úpravu vody.* Přerov : Kemiflock, a.s., 1996. 133 s.
- [6]. ŽÁČEK, L.: *Zjednodušený matematický model koagulačních procesů probíhajících při úpravě vody.* 1. vyd. Praha : Státní zemědělské nakladatelství Praha, 1975. 193 s.
- [7]. ZÁBRANSKÁ, J., a kolektiv.: *Laboratorní metody v technologii vody.* 1. vyd. [s.l.] : Vydavatelství VŠCHT, 1997. 168 s.
- [8]. ŽÁČEK, L.: *Úprava huminových vod čířením - Treatmnet of Humic Waters by Clarification.* 1. vyd. Praha : Brázda, 1991. 102 s. ISBN 80-209-0195-7.
- [9]. DOLEJŠ, P.: *Procesy úpravy pitné vody z povrchových zdrojů obsahujících huminové látky - teorie a praxe.* VUT v Brně : VUTIMUM, 2002. 39 s. Zkrácená verze habilitační práce.
- [10]. ŽÁČEK, L.: *Chemické a technologické procesy úpravy vody.* 1. vyd. Praha : SNTL - nakladatelství technické literatury, n.p., 1981. 272 s.
- [11]. ŽÁČEK, L.: *Otázky teorie číření a stability povrchových vod. Vodní hospodářství.* 1962, č. 8, s. 331-335.
- [12]. ŽÁČEK, L.: *Vliv charakteru huminových látek na průběh koagulace a oxidace.* In *Sborník konference "Pitná voda 2001"*. České Budějovice : W&ET Team, 2001. s. 87-90.
- [13]. DOLEJŠ, P.: *Stanovení optimálních dávek při úpravě huminových vod koagulací : Část 1. Úvod a teorie. Vodní hospodářství.* 1994, roč. 44, č. 3, s. 2-5.
- [14]. [Http://www.euroclean.cz/campovo-cislo/](http://www.euroclean.cz/campovo-cislo/) [online]. 1997-2007 [cit. 2008-02-04]. Dostupný z WWW: <<http://www.euroclean.cz>>.

- [15]. STREK, F.: *Míchání a míchací zařízení*. Ivan Fořt, Jiří Krátký, Jiří Vlček. 1. vyd. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, n.p., 1977. 384 s., 4 přílohy pod páskou.
- [16]. NECHVÁTAL, J., ŠEBESTA, J.: *Mechanické usazování a koagulace vod*. Praha : SNTL - nakladatelství technické literatury, n.p., 1954. 108 s.
- [17]. TESÁŘÍK, I.: *Vodárenství - Úprava vody - Procesy a zařízení*. 3. dopl. vyd. Praha : SNTL - nakladatelství technické literatury, n.p., 1986. 296 s.
- [18]. ŽÁČEK, L.: Úprava huminových vod čířením. *Vodní hospodářství*. 1989, č. 1, řada B, s. 5-9.
- [19]. HORÁKOVÁ, M., LISCHKE, P., GRÜNWALD, A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. Praha : SNTL - nakladatelství technické literatury, n.p., 1986. 392 s.
- [20]. DOLEJŠ, P.: Vliv teploty na koagulaci při úpravě huminových vod. In *Pitná voda z údolních nádrží 1995 : Optimalizace kvality surové vody a úprava pitné vody*. 1995. vyd. České Budějovice, 1995. s. 68-75.
- [21]. NOVÁK, Z.: Theorie a praxe koagulace při chemické úpravě povrchových vod. *Vodní hospodářství*. 1955, č. 11, s. 404-407.
- [22]. SOUČEK, J., BÁRTA, J.: Vliv vápnění na odstranění organických látek z vody . *Vodní hospodářství*. 1960, č. 11, s. 477-479.
- [23]. ŽÁČEK, L.: K otázce teorie číření povrchových vod. *Vodní hospodářství*. 1962, č. 10, s. 398-400.
- [24]. DOLEJŠ, P.: Stanovení optimálních dávek při úpravě huminových vod koagulací : Část 2. Experimentální část. *Vodní hospodářství*. 1994, č. 7, s. 10-15.
- [25]. DOLEJŠ, P.: EFFECT OF TEMPERATURE, COAGULANT DOSAGE AND RAPID MIXING ON PARTICLE-SIZE DISTRIBUTION . *Environmet Protection Engeneering*. 1983, vol. 9, no. 1, s. 55-66.
- [26]. ŽÁČEK, L.: Vliv složení huminových látek na průběh koagulačního procesu. *Vodní hospodářství*. 1973, č. 7, s. 165-167.
- [27]. DOLEJŠ, P.: Spektrofotometrické stanovení barvy huminových vod. *Hydrochémia* 83. 1983, č. 1, s. 361-370.
- [28]. ŽÁČEK, L. Theorie číření huminových a proteinových vod. *Vodní hospodářství*. 1965, č. 3, s. 107-109.

- [29]. POŠTA, A., et al. *Laboratorní technika a bezpečnost práce*. 1. vyd. Praha : SNTL - nakladatelství technické literatury, n.p., 1981. 288 s.
- [30]. ČSN ISO 8466-1: 1993. Jakost vod. Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik. Část 1: Statistické hodnocení lineární kalibrační funkce. Praha: Český normalizační institut, 1993. 16 s.
- [31]. ČSN ISO 6332 (757433): 1995. Jakost vod. Stanovení železa. Fotometrická metoda s 1,10 - fenantrolinem. Praha: Český normalizační institut, 1994. 8 s.
- [32]. ČSN EN ISO 9963-1 (757371): 1997. Jakost vod. Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK). Část 1: Stanovení KNK_{4,5} a KNK_{8,3} Praha: Český normalizační institut, 1996. 12 s.
- [33]. ČSN 830520-14: 1975. Chemický a fyzikální rozbor pitné vody. Stanovení oxidovatelnosti s KMnO₄. Praha: Český normalizační institut, 1978. 3 s.
- [34]. ČSN 757214: 1994. Jakost vod. Surová voda pro úpravu na pitnou vodu. Praha: Český normalizační institut, 1993. 8 s.
- [35]. GRAHAM, R., C.: *Data analysis for the chemical science, A Guide to Statistical Techniques*, VCH Publishers, Inc. New York 1993, United States of America, ISBN 1-56081-048-3.
- [36]. MILLER, J.; MILLER, J.: *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Fifth edition 2005. Great Britain, Gosport, Hants. 268 s.
- [37]. Vyhláška ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů, ze dne 22.4.2004.
- [38]. KLOUDA, P.: *Moderní analytické metody*. 1. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 1996. 203 s. ISBN 80-902155-0-5.
- [39]. ČSN 72 1209: 1977. Filtrační písky. Jakost. Praha: vydavatelství ÚNM, 1976; 4 s.
- [40]. TNV 75 5931: 1995. Laboratorní technologické zkoušky vody. Koagulace. Praha: Hydroprojekt a.s., Odvětvové normalizační středisko, 1995. 18 s.

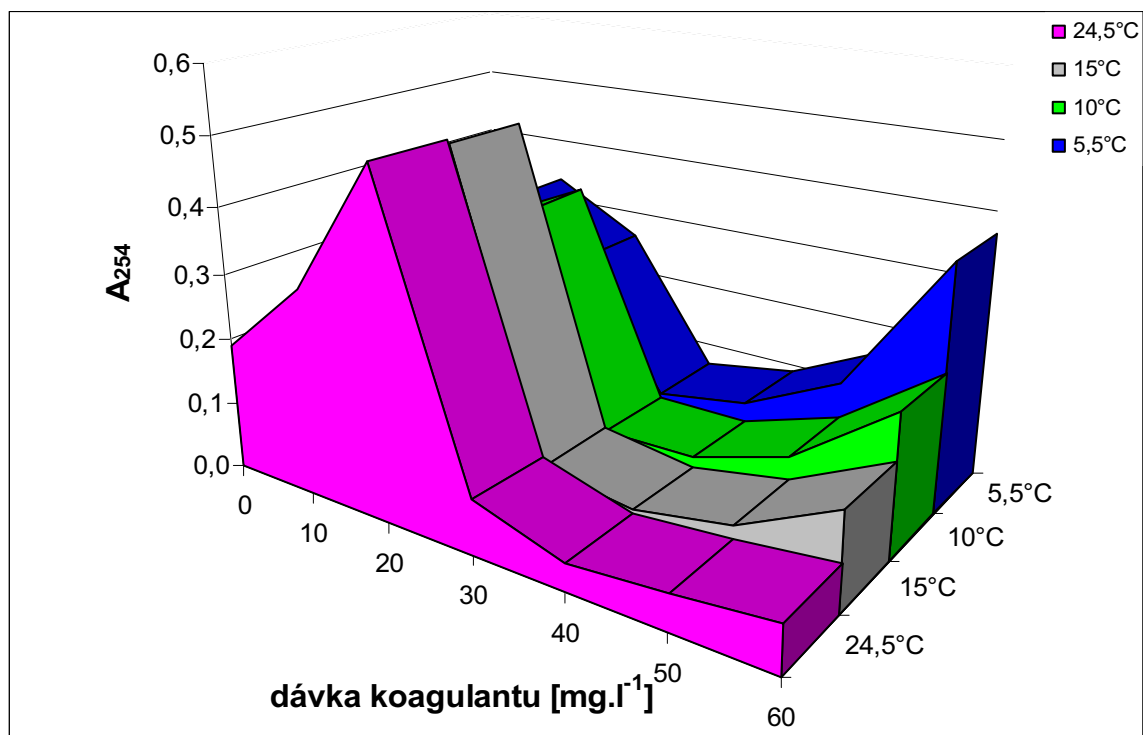
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	absorbance
A_{254}	absorbance při vlnové délce 254 nm
A_{387}	absorbance při vlnové délce 387 nm
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
CHSK_{Mn}	chemická spotřeba kyslíku manganistanovou metodou (Kubeleho metoda)
$\text{KNK}_{4,5}$	kyselinová neutralizační kapacita
D	dávka koagulačního činidla
LOD	detekční limit metody
MSM	mez stanovitelnosti metody
s_y	reziduální směrodatná odchylka
s_{x0}	směrodatná odchylka metody
b	citlivost analytické metody
d	průměr zrn
d_{10}	hydraulický průměr zrn
d_{50}	střední průměr zrn
d_{60}	střední zrnitost
k	koefficient stejnozrnatosti

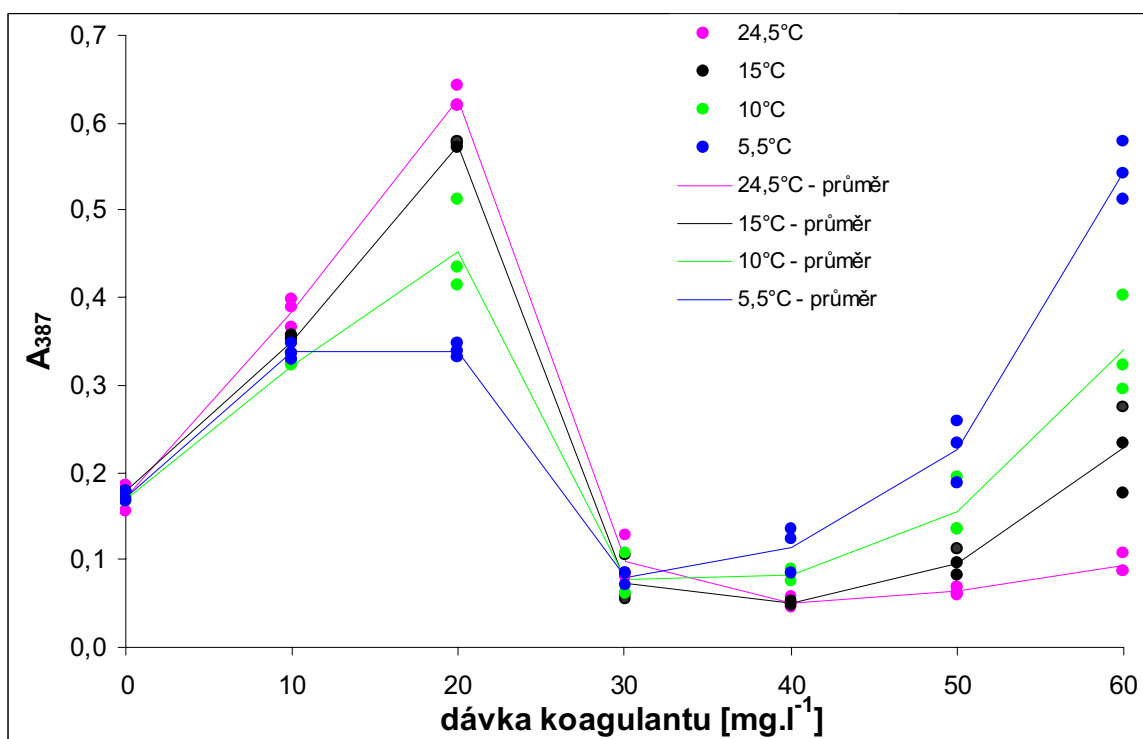
8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1.:	Graf - vliv teploty při 254 nm – sklenicový test	60
Příloha 2.:	Graf - vliv teploty při 387 nm – sklenicový test	60
Příloha 3.:	Graf - Vliv teploty při 254 nm – modifikovaný sklenicový test	61
Příloha 4.:	Graf - Vliv teploty při 387 nm – modifikovaný sklenicový test	61
Příloha 5.:	Graf - Vliv teploty při 254 nm – centrifugační test	62
Příloha 6.:	Graf - Vliv teploty při 387 nm – centrifugační test	62
Příloha 7.:	Úprava míchací kolony pro práci za řízené teploty – celkový pohled	63
Příloha 8.:	Úprava míchací kolony pro práci za řízené teploty – detail	63
Příloha 9.:	Radostínského rašeliniště	64

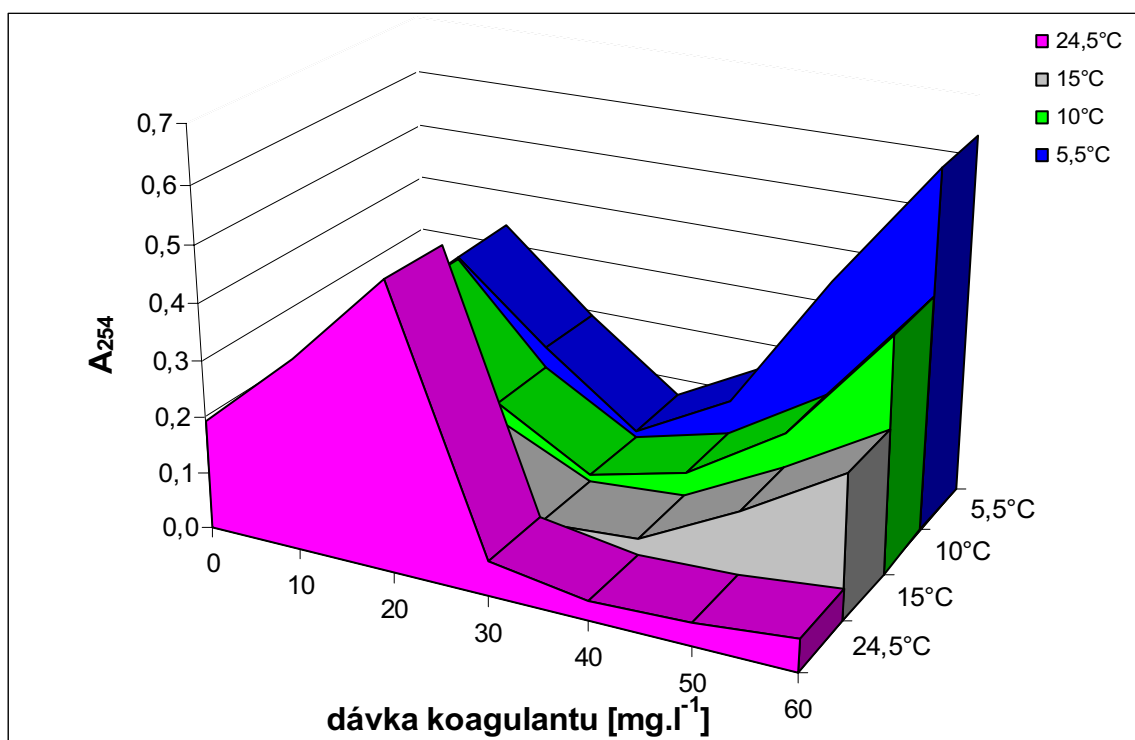
9 PŘÍLOHY



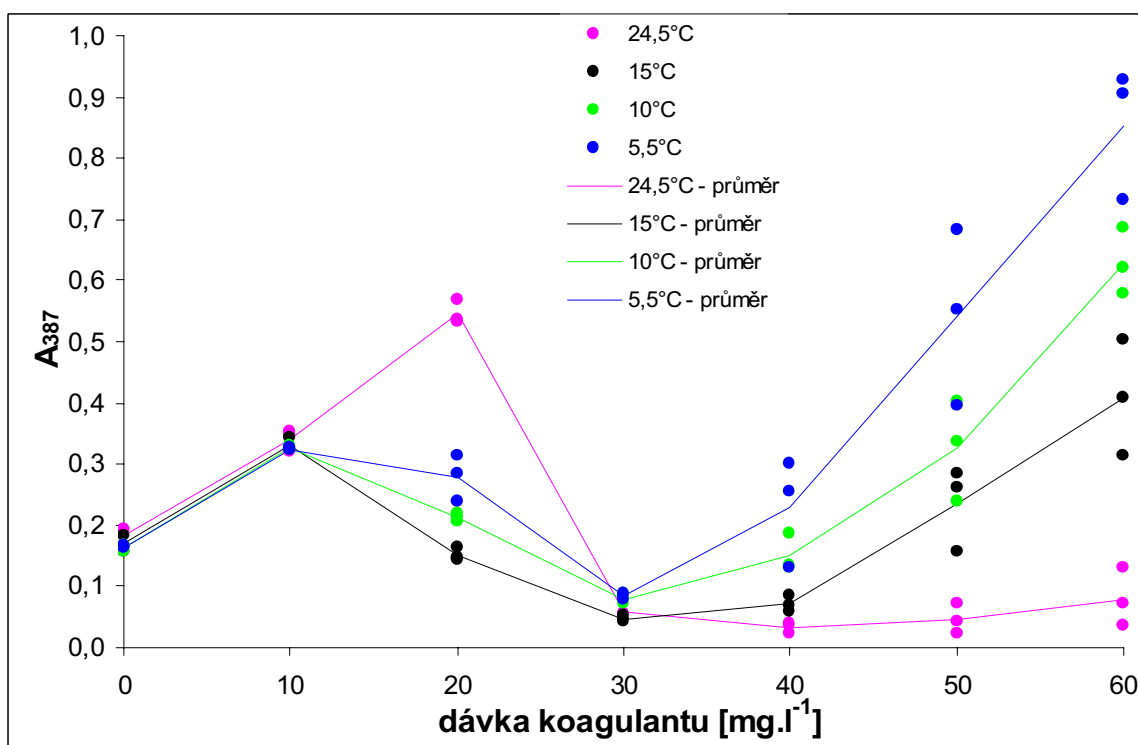
Příloha 1.: Graf - vliv teploty při 254 nm – sklenicový test



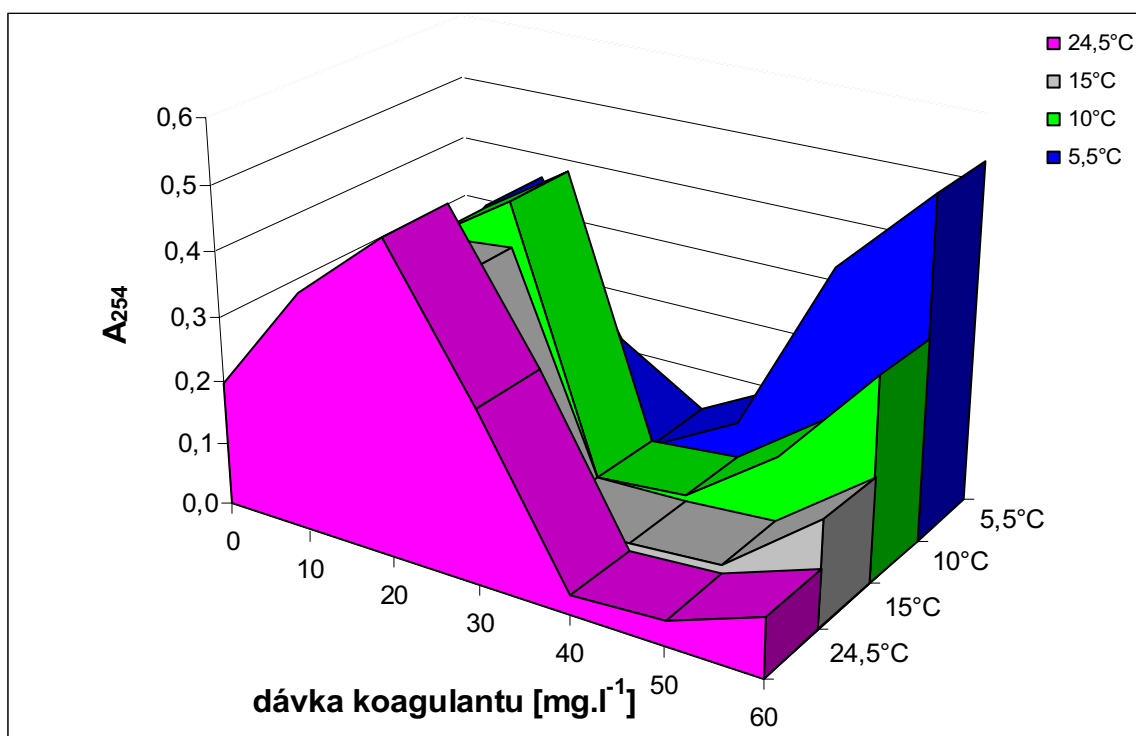
Příloha 2.: Graf - vliv teploty při 387 nm – sklenicový test



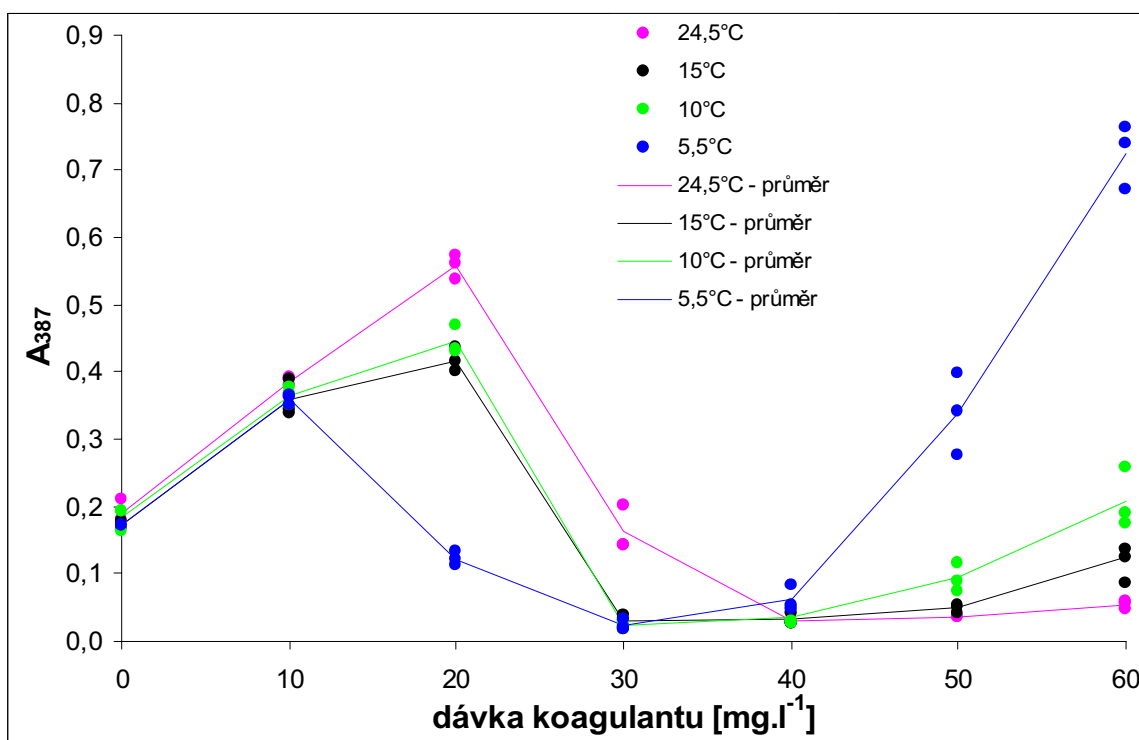
Příloha 3.: Graf - Vliv teploty při 254 nm – modifikovaný sklenicový test



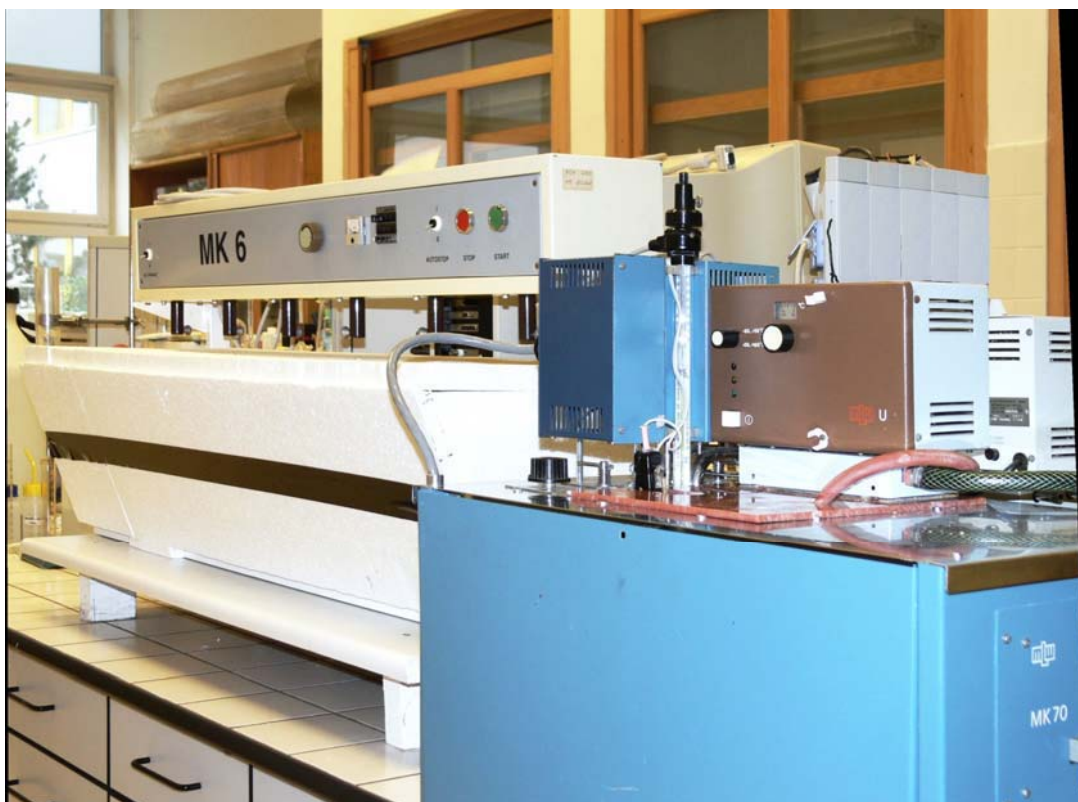
Příloha 4.: Graf - Vliv teploty při 387 nm – modifikovaný sklenicový test



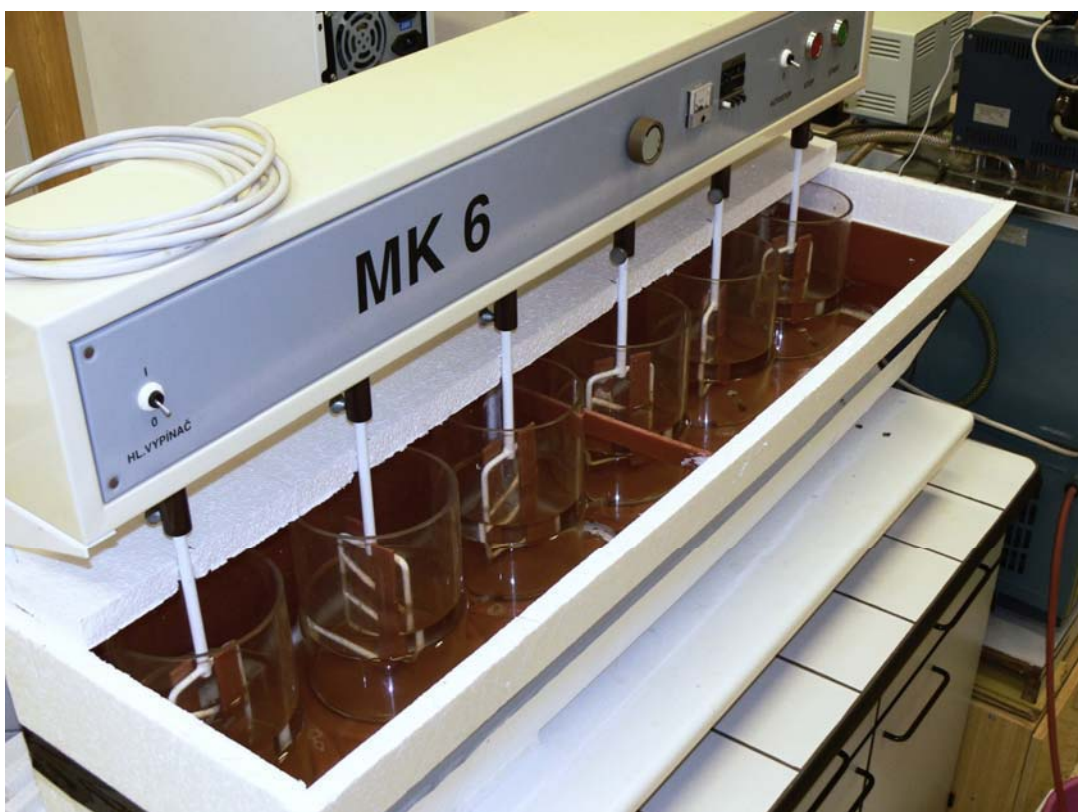
Příloha 5.: Graf - Vliv teploty při 254 nm – centrifugační test



Příloha 6.: Graf - Vliv teploty při 387 nm – centrifugační test



Příloha 7.: Úprava míchací kolony pro práci za řízené teploty – celkový pohled



Příloha 8.: Úprava míchací kolony pro práci za řízené teploty – detail



Příloha 9.: Radostinského rašeliniště